



ВЕСТНИК

ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО № 31 (207)
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА 2010

ISSN 2076-0493

СЕРИЯ

«ХИМИЯ»

Выпуск 4

Учредитель – ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет».

Редакционная коллегия серии:

д.х.н., проф. **Ким Д.Г.**

(отв. редактор);

д.х.н., проф. **Авдин В.В.**

(зам. отв. редактора);

к.х.н., доцент **Мосунова Т.В.**

(отв. секретарь);

д.х.н., проф. **Голованов В.И.,**

д.п.н., проф. **Животовская Г.П.,**

д.х.н., проф. **Лыкасов А.А.,**

д.т.н., проф. **Михайлов Г.Г.,**

д.х.н., проф. **Рябухин А.Г.**

Серия основана в 2009 году.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-26455 выдано 13 декабря 2006 г. Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

Решением Президиума Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации от 19 февраля 2010 г. № 6/6 журнал включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук».

Подписной индекс 29414 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность выхода – 2 номера в год.

СОДЕРЖАНИЕ

Органическая химия

БЕЛЯКОВА Е.Г., КОРЯКОВА О.В. Исследование процессов отверждения углепластиков методом инфракрасной спектроскопии	4
ВЕРШИНИНА Е.А., КИМ Д.Г. Синтез и исследование свойств производных 2-хинолона	10
ИЛЬИНЫХ Е.С., КИМ Д.Г. Исследование иодциклизации S-аллильных производных 3-меркапто-1,2,4-триазолов	18
ФРОЛОВ А.Л., КИМ Д.Г. Ab initio моделирование S–N перегруппировки Кляйзена в азилах и азолах	24
ФРОЛОВА Т.В., АНУЧИН А.А., БАХТЕЕВА Е.И., КИМ Д.Г. Исследование S-производных 2-тиоурацилов методом масс-спектрометрии	29

Аналитическая химия

ГОЛОВАНОВ В.И. Неколичественное протекание реакции как источник погрешностей в титриметрии	35
--	----

Физическая химия

КРОПАЧЕВА О.И., САЛМИНА Е.С. Фазовые переходы в растворах сополимеров бутил-метакрилата и метакриловой кислоты	43
БАРТАШЕВИЧ Е.В., ШМАНИНА Е.А. Димерный подход в описании межмолекулярных взаимодействий в кристаллах полифторированных соединений	48
АВДИН В.В., АЛТЫНБАЕВА Л.Ш., КРИВЦОВ И.В. Физико-химические характеристики смешанных гелей кремниевой кислоты и оксигидрата лантана	60
АВДИН В.В., КРИВЦОВ И.В., МАТВЕЙЧУК Ю.В. Сорбционные свойства смешанных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты, полученных при различном порядке смешения реагентов	66
НИКОЛАЙЧУК П.А., ШАЛЯПИНА Т.И., ТЮРИН А.Г., МОСУНОВА Т.В. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов системы Mn–Si	72

Химия конденсированного состояния

РЯБУХИН А.Г., ГРУБА О.Н. Структурные характеристики карбонатов двухзарядных катионов ЩЗМ и 3d-элементов (Mn–Zn)	83
ГРУБА О.Н., GERMAHYOK H.B., РЯБУХИН А.Г. Структурные фрагменты силикатов на основе sp-элементов	90
СЕРИКОВ А.С., ГЛАДКОВ В.Е., ЖЕРЕБЦОВ Д.А., КОЛМОГОРЦЕВ А.М., ВИКТОРОВ В.В. Образование титана никеля в мелкодисперсной системе оксидов TiO ₂ (анатаз) – NiO	97

CONTENTS

Organic Chemistry

BELYAKOVA E.G., KORYAKOVA O.V. Study of the hardening process of coal plastic type using infra red spectroscopy technique	4
VERSHININA E.A., KIM D.G. The synthesis and study of the properties of 2-quinolone derivatives	10
IL'INYKH E.S., KIM D.G. Study on iodocyclization of S-allyl derivatives of 3-mercapto-1,2,4-triazoles	18
FROLOV A.L., KIM D.G. Ab initio modeling of S-N Claisen rearrangement of azines and azoles ...	24
FROLOVA T.V., ANYCHIN A.A., BAHTEEVA E.I., KIM D.G. Research of 2-thiouracile S-derivatives by means of mass spectrometric	29

Analytical Chemistry

GOLOVANOV V.V. Nonquantitative reaction course as a source of errors in titration analysis	35
--	----

Physical Chemistry

KROPACHEVA O.I., SALMINA E.S. Phase transitions in solutions of copolymers of buthyl-methacrylate and methacrylic acid	43
BARTASHEVICH E.V., SHMANINA E.A. Dimeric approach in description of intermolecular interactions in crystals of polyfluorinated structures	48
AVDIN V.V., ALTYNBAEVA L.S., KRIVTSOV I.V. Physicochemical properties of mixed gels of silicic acid and lanthanum oxyhydrate	60
AVDIN V.V., KRIVTSOV I.V., MATVEYCHUK Y.V. Sorption properties of mixed zirconium oxyhydrate and silicic acid gels, prepared with different mixing methods	66
NIKOLAYCHUK P.A., SHALYAPINA T.I., TYURIN A.G., MOSUNOVA T.V. Thermodynamics of chemical and electrochemical stability of Mn-Si system alloys	72

Chemistry of condensed state

RYABUKHIN A.G., GRUBA O.N. Structural characteristics of carbonates of the double-charged cations AEM and 3d-elements (Mn-Zn)	83
GRUBA O.N., GERMANYUK N.V., RYABUKHIN A.G. Structural fragments of silicates on a basis sp-devices	90
SERIKOV A.S., GLADKOV V.E., ZHEREBTSOV D.A., KOLMOGORTSEV A.M., VIKTOROV V.V. Formation of nickel titanate in the system of small sized oxide of TiO ₂ (anatase) and NiO	97

Органическая химия

УДК 547+54.08

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Е.Г. Белякова, О.В. Корякова

Методом ИК спектроскопии изучены процессы, происходящие при отверждении углепластиков на основе феноло-формальдегидного олигомера, уротропина и фурфурола. Показано, что модифицирование связующего фурфуролом обеспечивает улучшенные физико-механические свойства углепластика за счет образования фурфурольных и феноло-фурфурольных полимеров, взаимодействующих с углеродным наполнителем.

Ключевые слова: углепластики, ИК спектры, феноло-фурфурольные полимеры.

Введение

Материалы на основе углеродных наполнителей и органических связующих позволяют получить композиции с высокой прочностью и жесткостью, термостойкостью и стойкостью к воздействию химически активных веществ. Органическая матрица углепластиков состоит из новолачного олигомера и уротропина. Для повышения эксплуатационных свойств материала часто используют модифицирование связующего путем дополнительного введения различных продуктов. Хорошо известны сополимеры, полученные при совместной поликонденсации фенола, формальдегида и фурфурола [1], используемые в производстве прессовочных порошков. Армированные углепластики, применяемые в качестве теплозащитных элементов, формируют из препрега, пропитанного связующим марки СФ. Связующее СФ получают путем растворения олигомера СФ-010 или СФ-010А в этиловом спирте, затем в раствор вводят избыток уротропина и этим раствором пропитывают углеродное полотно. Для повышения прочностных и абляционных свойств углепластика разработан состав связующего ФН, отличающийся тем, что в процессе приготовления связующего к раствору смолы СФ-010 добавляют фурфурол. Известно, что фурфурол обладает высокой реакционной способностью: фурфурольные полимеры могут образовываться даже в процессе хранения продукта [1]. При нагревании фурфурола с уротропином до 120–140 °С можно получить термореактивные плавкие олигомеры фурфурола, которые отверждаются при 160 °С в течение 7–20 минут [2]. По другим данным, в присутствии уротропина реакция заканчивается при 250–300 °С образованием термостойкого полимера пространственного строения [3].

Цель работы состояла в определении состава связующих СФ и ФН и исследовании закономерностей процессов отверждения углепластиков на основе этих связующих.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований выбран метод ИК спектроскопии, который позволяет определить основные функциональные группы, участвующие в процессе отверждения. Изучены следующие составы:

- композиция 1, состоящая из фенольного олигомера и уротропина, растворенная в этиловом спирте (связующее СФ);
- композиция 2, состоящая из фенольного олигомера и уротропина, растворенная в смеси этилового спирта и фурфурола (связующее ФН);
- композиция 3 – это связующее СФ (композиция 1), отвержденное при 160 °С в течение двух часов;
- композиция 4 – это связующее ФН (композиция 2), отвержденное при 160 °С в течение двух часов;

- композиция 5 – образец углепластика ТЗУ-ПТУ-2А на основе связующего СФ;
- композиция 6 – образец углепластика ТЗУ-2-ПТУ-2А на основе связующего ФН.

ИК спектры исследуемых композиций регистрировались на спектрометре «Nicolet 6700» фирмы (Termo electron corporation, USA) с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с алмазным кристаллом. Использование программного обеспечения «Opnic», которое позволяет преобразовать спектры НПВО в спектры пропускания, позволило провести сопоставление спектров. Полученные спектры также были сопоставлены со стандартным спектром фурфурола и литературными данными по частотам колебаний фурана [4].

Если спектр связующего СФ представляет собой наложение спектров новолачного олигомера и спирта, то в спектре связующего ФН, содержащей фурфурол, отмечены изменения в области колебаний карбонильной группы. На рис. 1 полоса 1681 см^{-1} , присутствующая в спектре фурфурола, в спектре композиции 2 расщепляется на две (1690 и 1670 см^{-1}), что свидетельствует о химическом взаимодействии фурфурола с гидроксильными группами фенольных ядер и/или амидными группами уротропина.

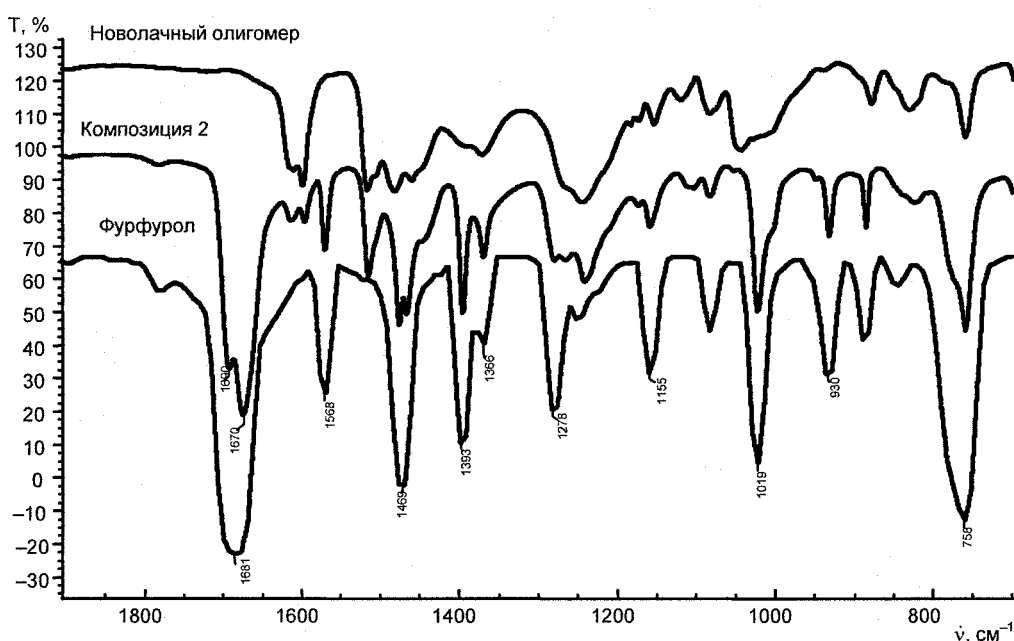


Рис. 1. ИК спектры новолачного олигомера, связующего ФН (композиция 2) и стандартного спектра фурфурола

При изучении ИК спектров композиций 3 и 4 установлено, что в связующих СФ и ФН, отвержденных при $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, происходят изменения, связанные с испарением растворителя и структурированием композиции. В ИК спектре отвержденного связующего СФ (рис. 2, композиция 3) имеется широкое поглощение с максимумами 3480 и 3330 см^{-1} , которое характеризует валентные колебания гидроксильных групп с водородной связью различной энергии. На фоне этого поглощения зарегистрированы полосы 2905 и 2835 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям С–Н связей в метиленовых мостиках, а также полосы 3010 см^{-1} , характеризующие С–Н группы в ароматических кольцах. В спектрах композиции 4 на рис. 2 наряду с полосами валентных колебаний алифатических и ароматических С–Н связей (2850 , 2920 см^{-1} и 3015 см^{-1}) на крыле полосы валентных колебаний гидроксильных групп проявляется дополнительный раздвоенный максимум 3145 и 3125 см^{-1} . Эти полосы следует отнести к валентным колебаниям С–Н связей в фурановом цикле, так как аналогичные полосы присутствуют и в спектре фурфурола.

Согласно литературным данным [4], симметричные и асимметричные колебания фуранового цикла проявляются при частотах 1568 , 1490 , 1460 и 1384 см^{-1} , а при 1019 см^{-1} проявляются дышащие колебания фуранового цикла. В спектре фурфурола, представленном на рис. 1, им соответствуют полосы 1568 , 1469 , 1393 , 1366 и 1019 см^{-1} . Так как колебания пятичленных и шестичленных циклов часто характеризуются одинаковыми частотами, ряд этих полос также присутствует в спектре связующего СФ, однако здесь происходит перераспределение их интенсивностей и появляются другие полосы.

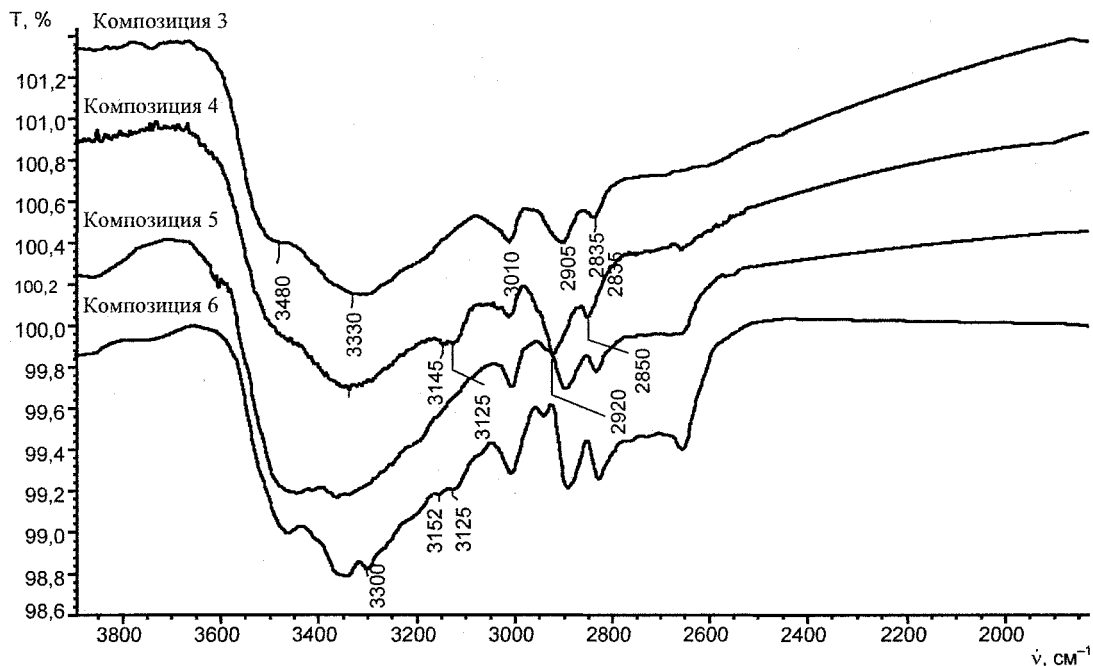


Рис. 2. ИК спектры (НПВО):
 композиция 3 – связующее СФ, отвержденное при температуре 160 ± 5 °С;
 композиция 4 – связующее ФН, отвержденное при температуре 160 ± 5 °С;
 композиция 5 – образец углепластика ТЗУ-ПТУ-2А на основе связующего СФ;
 композиция 6 – образец углепластика ТЗУ-2-ПТУ-2А на основе связующего ФН

В спектре композиции 3, представленной на рис. 3, в области $1850\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ имеется раздвоенная полоса 1609 и 1594 см^{-1} с уступом при 1634 см^{-1} , которая может быть обусловлена присутствием воды или колебаниями связи С–Н. При более низких частотах в этом же спектре присутствует триплет с максимумами 1510 , 1474 и 1456 см^{-1} . Первые два максимума триплетта характеризуют колебания фенольного кольца, а последний соответствует колебаниям метиленового мостика.

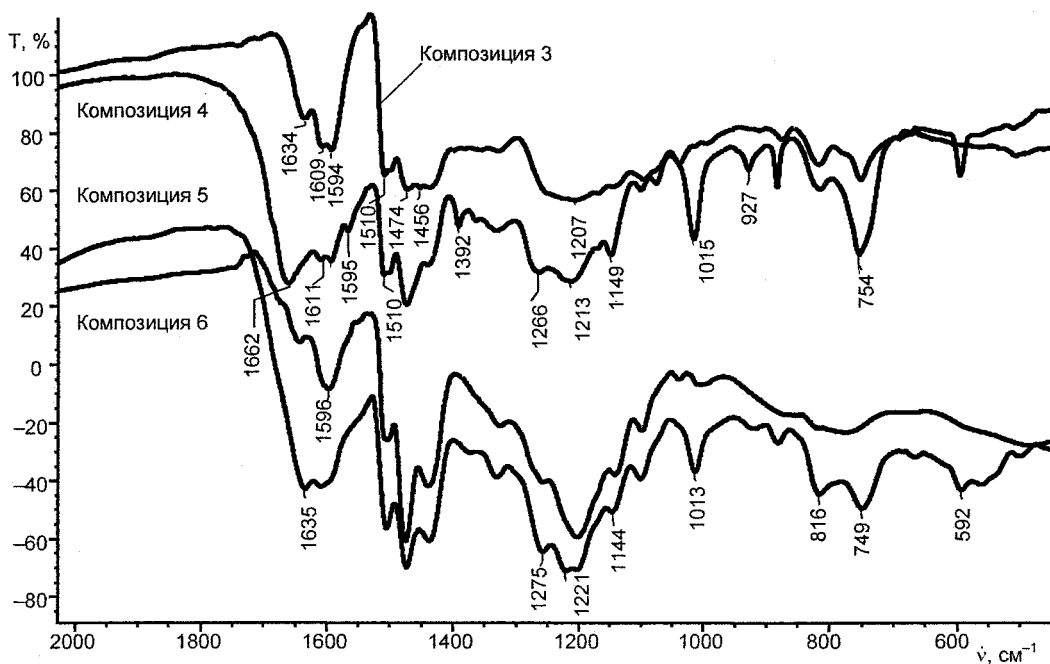


Рис. 3. ИК спектры пропускания:
 композиция 3 – связующее СФ, отвержденное при температуре 160 ± 5 °С;
 композиция 4 – связующее ФН, отвержденное при температуре 160 ± 5 °С;
 композиция 5 – образец углепластика ТЗУ-ПТУ-2А на основе связующего СФ;
 композиция 6 – образец углепластика ТЗУ-2-ПТУ-2А на основе связующего ФН

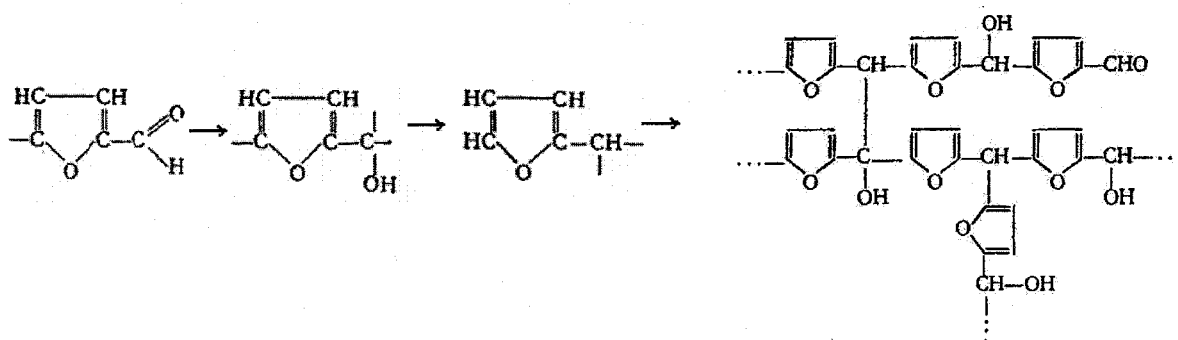
В спектре связующего ФН (рис. 3, композиция 4) сильно меняется форма первой из полос: ее максимум проявляется при 1662 см^{-1} , а интенсивность полос фенильных колец (1611 и 1595 см^{-1}) становятся меньше, причем появляется еще один максимум 1565 см^{-1} . Последний, безусловно, соответствует колебаниям фуранового цикла. Наиболее же интенсивная полоса с максимумом при 1662 см^{-1} , вероятнее всего, относится к карбонилу фурфурола, волновое число которого понижается в результате образования прочных водородных связей либо с гидроксильной группой феноло-формальдегидного полимера, либо гидроксилами, образующимися в результате полимеризации или деструкции фурфурола. О присутствии фуранового цикла свидетельствует также и усиление полосы 1470 см^{-1} и появление максимума 1392 см^{-1} . Кроме того, в спектре отвержденного связующего ФН (рис. 3, композиция 4) в области ниже 1300 см^{-1} проявляются деформационные колебания С–О–Н групп и валентные колебания связей С–О, а также плоскостные деформационные колебания С–Н связей ароматических колец. Здесь также происходят значительные изменения: на краю полосы 1213 см^{-1} фенольных гидроксидов появляется максимум 1266 см^{-1} , что свидетельствует о появлении гидроксильных групп, связанных с пятичленным циклом.

При более низких частотах появляются новые полосы: полоса 1149 см^{-1} характеризует плоскостные деформационные колебания С–Н групп фуранового цикла (βСН), а полоса 1015 см^{-1} – дышащие колебания фуранового цикла. Кроме того усиливается полоса 754 см^{-1} , характеризующая внеплоскостные деформационные колебания С–Н групп фуранового цикла.

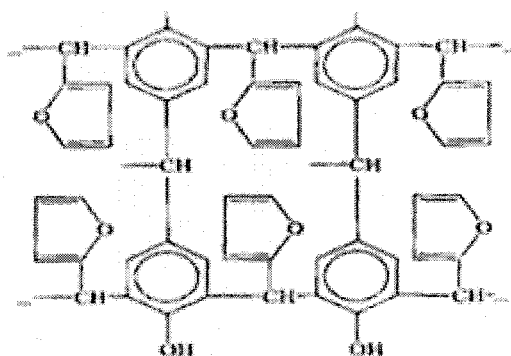
Обсуждение результатов

На основании данных, представленных на рис. 1–3, следует предположить:

1. Изменения, отмеченные при введении фурфурола в состав связующего, скорее всего, вызваны воздействием гидроксильных групп спирта и новолачного олигомера на карбонильную группу и отражают процессы, которые происходят при полимеризации фурфурола:



2. После отверждения связующего ФН в композиции 4 наблюдается наличие фрагментов фурфурола (фуранового цикла и его производных), что может свидетельствовать о формировании феноло-фурфурольных полимеров подобного строения:

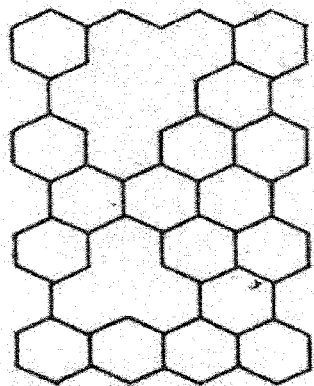


Присутствие углеродного наполнителя значительно усложняет расшифровку спектров, вследствие сильного собственного поглощения. Однако, с помощью дополнительных функций, предусмотренных программным обеспечением «Omnic», удалось получить вполне разрешенные спектры. В спектрах НПВО, представленных на рис. 2, в спектре углепластика ТЗУ-2-ПТУ-2А

Органическая химия

(композиция 6) как и в спектре образца без наполнителя (композиция 4) на фоне широкого поглощения гидроксильных групп присутствует полоса 3125 см^{-1} . Однако максимум полосы, относящейся к карбонилу фурфуrolа, обнаруженный в спектре пропускания композиции 6, (рис. 3) понижается до 1635 см^{-1} , возможно, в результате влияния углеродного волокна.

Наполнителем углепластиков ТЗУ-ПТУ-2А и ТЗУ-2-ПТУ-2А служит углеродное трикотажное полотно УРАЛ ТР-3/2-15ЭХО, содержащее углеродно-графитовые структуры следующего строения:



В составе углеродного полотна также присутствуют гетероатомы азота, кислорода и кремния, а на поверхности волокон могут присутствовать гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и другие функциональные группы [5]. Наличие этих групп способствует образованию прочных водородных связей с гидроксильной группой феноло-формальдегидного полимера, которые усиливаются в присутствии гидроксидов, образующихся в результате полимеризации фурфуrolа.

Об образовании более сильных водородных связей в углепластике на основе связующего ФН свидетельствует появление максимума 3300 см^{-1} на низкочастотном краю полосы поглощения гидроксильных групп продукта 6 на рис. 2.

Взаимодействие связующего ФН и углеродного наполнителя способствует формированию материала ТЗУ-2-ПТУ-2А с более высокими прочностными свойствами по сравнению с углепластиком ТЗУ-ПТУ-2А. Исследования физико-механических свойств углепластиков, представленные в таблице [6], подтверждают это предположение.

Физико-механические свойства углепластиков ТЗУ-ПТУ-2А и ТЗУ-2-ПТУ-2А

Углепластик	ТЗУ-ПТУ-2А	ТЗУ-2-ПТУ-2А
Связующее	СФ	ФН
Плотность $\cdot 10^{-3}$, кг/м ³	1,31	1,42–1,43
Пористость, %	2,8–5,86	1,27–1,31
Разрушающее напряжение при сжатии (нагрузка вдоль слоев ткани), МПа	115,2–127,9	179,4–201,7

Заключение

Обобщая результаты ИК спектроскопии исходных связующих СФ и ФН, продуктов отверждения этих связующих и углепластиков ТЗУ-ПТУ-2А и ТЗУ-2-ПТУ-2А, изготовленных на основе связующих СФ и ФН, установлено:

1. На стадии приготовления и хранения связующего ФН активизируется процесс полимеризации фурфуrolа за счет воздействия гидроксильных групп, содержащихся в спирте и новолачном олигомере.

2. При термическом структурировании связующего ФН создаются условия для одновременного формирования фурфуrolьных, феноло-фурфуrolьных и феноло-формальдегидных полимеров.

3. В процессе отверждения углепластика, углеродный наполнитель которого содержит поверхностные функциональные группы, возможно взаимодействие наполнителя с производными фурфуrolа. При этом формируется материал с улучшенными прочностными характеристиками, используемый в сопловом блоке твердоотопливных ракетных двигателей.

Литература

1. Коршак, В.В. Технология пластических масс / В.В. Коршак. – М.: Химия, 1972. – 615 с.
2. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – Т. 3. – С. 816.
3. Лосев, И.П. Химия синтетических полимеров / И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская. – М.: Химия, 1964. – 640 с.
4. Физические методы в химии гетероциклических соединений / под. ред. А.Р. Катрицкого. – М.: Химия, 1966. – 660 с.
5. Фитцер, Э. Углеродные волокна и углекомпозиаты / Э. Фитцер, Р. Дифендорф, И. Калнин; под ред. Э. Фитцер. – М.: Мир, 1988. – 336 с.
6. Повышение работоспособности углепластиков, установленных в сопловом блоке твердо-топливных ракетных двигателей (РДТТ) / Е.Г. Белякова, Л.Б. Богданова, Е.А. Васильев и др. // Оборонная техника. – 2010. – № 3. – С. 37–41.

Поступила в редакцию 17 сентября 2010 г.

STUDY OF THE HARDENING PROCESS OF COAL PLASTIC TYPE USING INFRA RED SPECTROSCOPY TECHNIQUE

The IR spectroscopy technique was used to study the processes of hardening of coal plastics based on phenol-formaldehyde oligomer, urotropin, and furfurole. It is proved that binder modification by furfurole improves physical and mechanical properties of the coal plastics due to formation of furfurole and phenol-furfurole polymers interacting with carbon binder.

Keywords: coal plastics, IR spectrum, phenol-furfurole polymers.

Belyakova Elena Germanovna – PhD (Engineering), Major engineer, Novator Design Bureau. 18, Kosmonavtov st., Ekaterinburg. 620017.

Белякова Елена Германовна – кандидат технических наук, ведущий инженер, опытное конструкторское бюро «Новатор». 620017, г. Екатеринбург, пр. Космонавтов, 18.

E-mail: main@okb-novator.ru

Koryakova Olga Vasilevna – PhD (Chemistry), Head of IR spectroscopy laboratory, I. Y. Postovsky Institute of organic synthesis, Ural Division of RAS. 22, Sofi Kovalevskoy st., Ekaterinburg, 620990.

Корякова Ольга Васильевна – кандидат химических наук, заведующая лабораторией ИК спектроскопии, институт органического синтеза им. И.Я. Постовского, УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22.

E-mail: ovk@ios.uran.ru

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ХИНОЛОНА

Е.А. Вершинина, Д.Г. Ким

Осуществлен двухстадийный синтез ди- и тризамещенных 2-хинолонов. На примере 4-метил-2-хинолона исследованы реакции нитрования и галогенирования. Изучено взаимодействие полученных 2-хинолонов с бромистым аллилом.

Ключевые слова: 2-хинолоны, бромистый аллил, *N*-аллил-2-хинолоны, 2-аллилоксихинолины, нитрохинолоны, бром-, хлор- и иодхинолоны.

Введение

Производные хинолонов могут выступать в качестве предшественников для синтеза различных соединений, обладающих фармакологической активностью, поэтому они вызывают широкий интерес для исследования [1] и являются объектом изучения многих групп ученых [2]. В литературе имеются данные о нитровании и галогенировании 2-хинолона [3–6], но в то же время мало исследованы реакции электрофильного замещения его производных [5, 7]. Нами получены различные замещенные 2-хинолоны и рассмотрены особенности реакции 4-метил-2-хинолона с нитрующей смесью и галогенами. Изучено взаимодействие полученных соединений с бромистым аллилом.

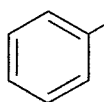
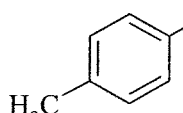
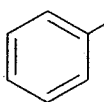
Экспериментальная часть

Контроль за индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент: этилацетат – гексан (1:1). Проявляли хроматограммы УФ-светом и парами иода. Спектры ЯМР¹ Н полученных соединений записаны на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры (ЭУ, 70 эВ) сняты на приборе ГЖХ/МС фирмы HEWLETT PACKARD, газовый хроматограф HP-5890, серия II, масс-селективный детектор HP-5972.

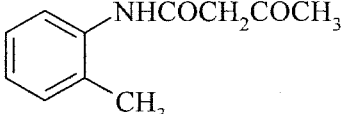
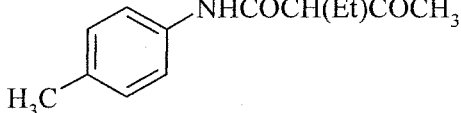
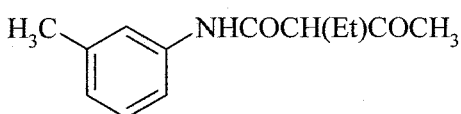
Получение ацетоацетанилидов 1a–f (общая методика). Свежеперегнанный ацетоуксусный эфир (или этилацетоуксусный эфир) в количестве 0,15 моль растворяют в 25 мл *o*-ксилола, добавляют раствор 1 ммоль Na в 2 мл этанола и нагревают в перегонной колбе. После начала перегонки постепенно по каплям прибавляют 0,1 моль анилина (или *o*-, *m*-, *p*-толуидина). Прибавление вещества ведется со скоростью, равной скорости отгона. Затем реакционную смесь нагревают еще 30 мин. После сильного охлаждения выпавший осадок соединения **1** отфильтровывают и сушат.

Характеристики соединений 1a–f

Таблица 1

Соединение	Название	Структурная формула	Т. пл., °С	Выход, %
1	2	3	4	5
1a	Ацетоацетанилид (<i>N</i> -фенил-3-оксобутанамид)		86	40
1b	Ацетоацет- <i>p</i> -толуидид (<i>N</i> -(4-метилфенил)-3-оксобутанамид)		87	57
1c	Ацето-2-этилацетанилид (2-Этил- <i>N</i> -фенил-3-оксобутанамид)		93	59

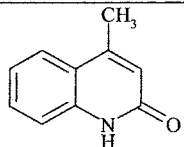
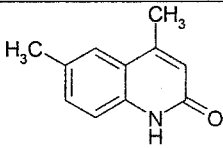
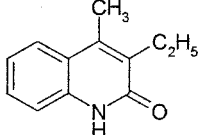
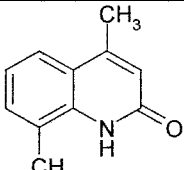
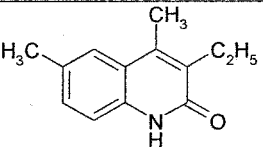
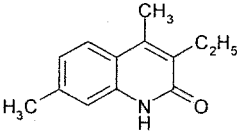
Окончание табл. 1

1	2	3	4	5
1d	Ацетоацет- <i>o</i> -толуидид (<i>N</i> -(2-метилфенил)-3-оксобутанамид)		110	63
1e	Ацето-2-этилацет- <i>p</i> -толуидид (2-Этил- <i>N</i> -(4-метилфенил)-3-оксобутанамид)		83	61
1f	Ацето-2-этилацет- <i>m</i> -толуидид (2-Этил- <i>N</i> -(3-метилфенил)-3-оксобутанамид)		65	50

Получение 2-хинолонов 2а–f (общая методика). 10 г ацетоацетанилида 1 постепенно растворяют в 9 мл концентрированной серной кислоты ($\rho=1,84$ г/мл). Смесь нагревают до 90–95 °С в течение 20 мин. После охлаждения до 60 °С реакционную массу выливают в двадцатикратное количество воды той же температуры. При охлаждении выпадает осадок соединения 2, который отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Таблица 2

Характеристики соединений 2а–f

Соединение	Название	Структурная формула	Т. пл., °С	Выход, %
2a	4-Метил-2-хинолон		223	73
2b	4,6-Диметил-2-хинолон		247	72
2c	4-Метил-3-этил-2-хинолон		223	54
2d	4,8-Диметил-2-хинолон		221	58
2e	4,6-Диметил-3-этил-2-хинолон		235	67
2f	4,7-Диметил-3-этил-2-хинолон		165	69

Нитрование соединения 2a. К раствору 0,636 г (4 ммоль) соединения **2a** в 5 мл концентрированной серной кислоты ($\rho=1,84$ г/мл) маленькими порциями при перемешивании прибавляют смесь 2 мл концентрированной азотной кислоты ($\rho=1,35$ г/мл) и 2 мл концентрированной серной кислоты. Реакционную смесь выливают в воду, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Полученную смесь обрабатывают ацетоном. Нерастворившееся в ацетоне соединение **4a** отфильтровывают, сушат. С фильтрата растворитель отгоняют и получают соединение **3a**.

4a – выход 59 %, т. пл. >300 °С; **3a** – выход 15 %, т. пл. >300 °С.

Бромирование соединения 2a в соотношении 1:1 и 1:3. К раствору 0,159 г (1 ммоль) соединения **2a** в 5 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании прибавляют соответственно эквимольное количество (0,05 мл) и трехкратный избыток (0,15 мл) брома. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат. Затем к осадку прибавляют ацетон, перемешивают несколько минут и снова отфильтровывают. **4b** – выход 67 %, т. пл. 197 °С.

Хлорирование соединения 2a. Через раствор соединения **2a** в 5 мл ледяной уксусной кислоты пропускают ток газообразного хлора до прекращения выпадения осадка. Разбавляют реакционную смесь водой. Выпавший осадок соединений **5c** и **6c** отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Иодирование соединения 2a. К раствору 0,159 г (1 ммоль) соединения **2a** в 10 мл ледяной уксусной кислоты прибавляют 0,8 мл концентрированной серной кислоты ($\rho=1,84$ г/мл) и 0,254 г (1 ммоль) иода. Смесь растворяют при нагревании, и затем к охлажденному до комнатной температуры раствору добавляют по каплям 0,2 мл концентрированной азотной кислоты ($\rho=1,35$ г/мл) и оставляют на ночь. Реакционную смесь выливают в воду, обрабатывают выпавший осадок соединений **3–4d** раствором тиосульфата, отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Алкилирование соединений 2a–f (общая методика). К 1 ммоль 2-хинолона **2** прибавляют 1,5 ммоль NaOH, растворенного в 0,5 мл воды, и 10 мл 2-пропанола и нагревают до полного растворения вещества. Затем добавляют 1,5 ммоль бромистого аллила в 2 мл 2-пропанола и кипятят в течение 3 ч. Выпавший осадок NaBr отфильтровывают, 2-пропанол отгоняют и выделяют смесь N- и O-аллильных производных 2-хинолонов. Смесь обрабатывают гексаном (3 × 5 мл). Не растворившийся в гексане осадок растворяют в 15 мл эфира, отфильтровывают и после отгонки растворителя выделяют N-аллил-2-хинолоны **7**. С гексанового экстракта растворитель отгоняют и получают 2-аллилоксихинолины **8** в виде бесцветной маслянистой жидкости.

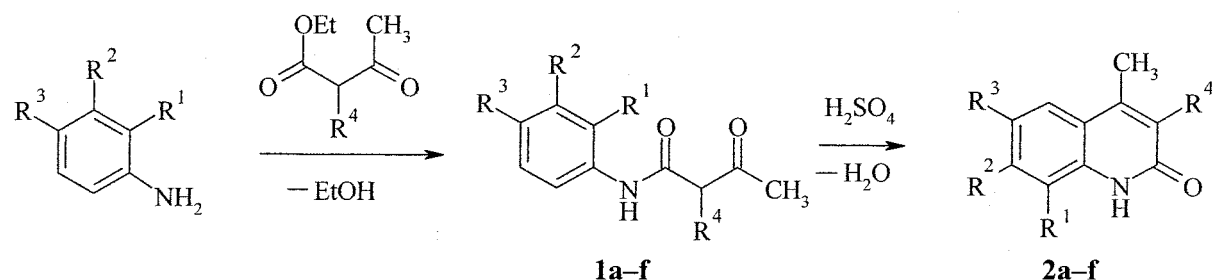
7a – выход 50 %, т. пл. 67 °С; **7b** – выход 68 %, т. пл. 52 °С; **7c** – выход 73 %, т. пл. 48 °С; **7e** – выход 83 %, т. пл. 68 °С; **8d** – выход 57 %; **8f** – выход 65 %.

Алкилирование соединений 3a; 4a, b; 5b, c (общая методика). Смесь 1 ммоль соединения **3a** (или **4a, b; 5b, c**) и 1,5 ммоль NaOH в 0,5 мл воды растворяют в 10 мл ДМСО, затем добавляют 1,5 ммоль бромистого аллила и нагревают на водяной бане в течение 30 мин. Реакционную смесь выливают в воду, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат.

9b – выход 63 %, т. пл. 142 °С.

Обсуждение результатов

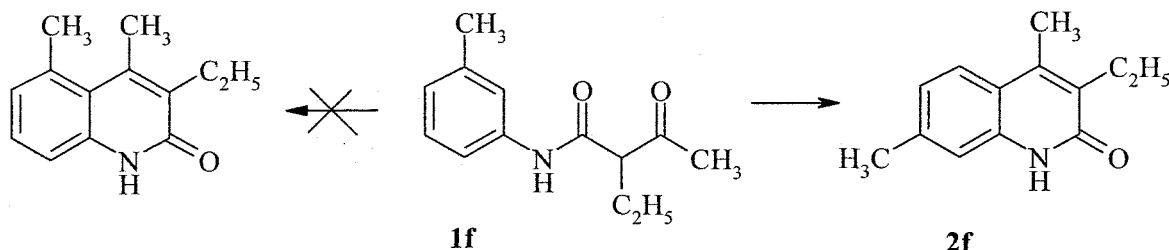
В настоящей работе нами для получения замещенных 2-хинолонов **2a–f** был осуществлен синтез по Кнорру [8], включающий 2 этапа: 1) конденсацию анилина и *o*-, *m*- и *p*-толуидинов с ацетоуксусным и этилацетоуксусным эфиром; 2) циклизацию полученных ацетоацетанилидов под действием концентрированной H_2SO_4 :



2a $R^1, R^2, R^3, R^4 = H$; **2b** $R^1, R^2, R^4 = H, R^3 = CH_3$; **2c** $R^1, R^2, R^3 = H, R^4 = C_2H_5$;
2d $R^2, R^3, R^4 = H, R^1 = CH_3$; **2e** $R^1, R^2 = H, R^3 = CH_3, R^4 = C_2H_5$;
2f $R^1, R^3 = H, R^2 = CH_3, R^4 = C_2H_5$.

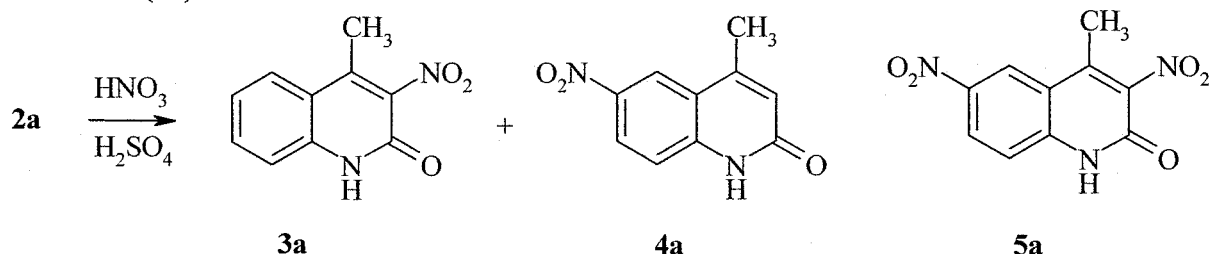
В [9] при получении ацетоацетанилидов в качестве катализатора используются органические амины. Нами найдено, что более эффективным катализатором являются алкоголяты металлов.

В случае циклизации соединения **1f** образование С–С связи может осуществляться в *o*- и *n*-положениях к аминогруппе. Нами обнаружено, что реакция приводит к образованию единственного продукта **2f**, строение которого однозначно доказано данными ЯМР ^1H спектра: протон Н–8 дает синглет при 7,08 м.д., а протоны Н–5 и Н–6 – дублеты при 7,62 м.д. и 6,98 м.д. соответственно. Селективное протекание реакции можно объяснить стерическим эффектом метильных групп анилида **1f**:



На примере 4-метил-2-хинолона (**2a**) нами изучено взаимодействие с различными электрофильными реагентами. В литературе описано, что нитрование 2-хинолона концентрированной азотной кислотой протекает с образованием 6-нитро-2-хинолона [3, 10], а в присутствии серной кислоты преимущественно по положению 8 и только после этого по положению 6 [3, 4]. Авторы работы [5] сообщают о получении единственного продукта взаимодействия 4-метил-2-хинолона с азотной кислотой – 6-нитро-4-метил-2-хинолона, при этом отсутствуют данные ЯМР ^1H спектров. Описан синтез 1-метил-3,6,8-тринитро-2-хинолона нитрованием 1-метил-2-хинолона концентрированной азотной кислотой [11].

Нами найдено, что обработка соединения **2a** нитрующей смесью приводит к образованию смеси 3-нитро-4-метил-2-хинолона (**3a**) и 6-нитро-4-метил-2-хинолона (**4a**) с преобладанием соединения **4a**. Дальнейшее нитрование смеси **3a** и **4a** ведет к получению 3,6-динитро-4-метил-2-хинолона (**5a**):



В спектре ЯМР ^1H соединения **4a** протоны хинолинового цикла из-за электроноакцепторных свойств нитро-группы смещены в более слабое поле по сравнению с сигналами 4-метил-2-хинолона (**2a**), при этом протон Н–5 дает синглет при 8,50 м.д. Идентичный характер и последовательность сигналов протонов бензольного кольца соединений **4a** и **2b** подтверждает то, что замещение протекает в положение 6.

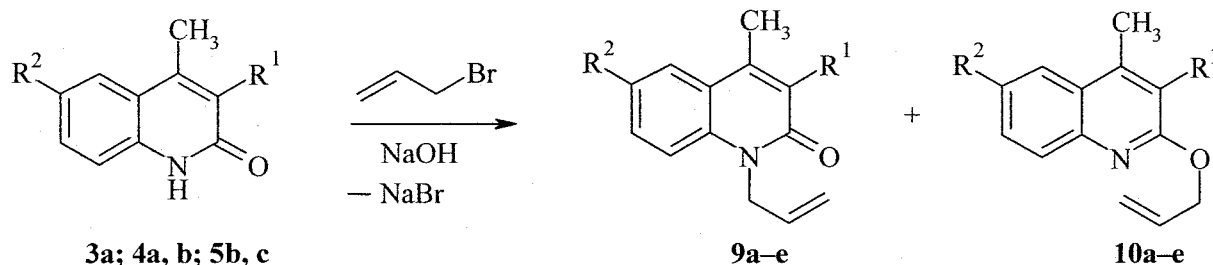
В работе [6] найдено, что взаимодействие незамещенного 2-хинолона с молекулярным бромом протекает в положение 6, а в работе [7] показано, что бромирование 4-метил-2-хинолона N-бромсукцинимидом идет в положение 3, если оно свободно. Если положение 3 занято, то замещение идет в боковую цепь.

Нами выявлено, что бромирование 4-метил-2-хинолона в растворе ледяной уксусной кислоты в зависимости от соотношения исходных реагентов протекает с разной степенью замещения. По данным хромато-масс-спектрометрии при соотношении 1:1 образуется 6-бром-4-метил-2-хинолон (**4b**) и 3-бром-4-метил-2-хинолон (**3b**), а при соотношении 1:3 – 3,6-дибром-4-метил-2-хинолон (**5b**) и наблюдается небольшое содержание 3,6,8-трибром-4-метил-2-хинолона (**6b**).

Хлорирование 4-метил-2-хинолона в растворе ледяной уксусной кислоты избытком хлора протекает также как и с бромом, при этом образуются 3,6-дихлор-4-метил-2-хинолон (**5c**) и 3,6,8-трихлор-4-метил-2-хинолон (**6c**).

Нами установлено, что иодирование соединения **2a** элементарным иодом в растворе ледяной уксусной кислоты приводит к смеси 3- и 6-иод-4-метил-2-хинолонов (**3–4d**). Дальнейшее иодиро-

Нами изучено взаимодействие нитро-, бром- и хлорпроизводных соединения **2a** с бромистым аллилом в суперосновной среде. Установлено, что алкилирование соединений **3a**; **4a, b** и **5b, c**, также как **2a-f**, приводит к образованию смеси N- и O-производных. При этом преобладающим продуктом реакции во всех случаях является продукт алкилирования по атому азота. Наличие заместителя в 3 положении соединения **3a** повышает выход N-производного по сравнению с **4a**:



3a, 9a, 10a $R^1 = \text{NO}_2, R^2 = \text{H}$; **4a, 9b, 10b** $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{NO}_2$; **4b, 9c, 10c** $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Br}$;
5b, 9d, 10d $R^1 = R^2 = \text{Br}$; **5c, 9e, 10e** $R^1 = R^2 = \text{Cl}$.

В масс-спектрах соединений **9-10** имеются пики $[M]^+$, $[M-15]^+$, $[M-29]^+$, $[M-\text{Hal}]^+$.

Следует отметить, что присутствие NO_2 -группы в соединении **11a** не сдвигает сигналы аллильной группы в спектре ЯМР ^1H по сравнению с **7a**, а приводит к смещению сигналов протонов хинолинового кольца в более слабую область.

Таблица 4

Спектральные данные синтезированных соединений

Соединение	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц)
2a	2,42 (3H, с, CH_3); 6,36 (1H, с, 3-H); 7,19, 7,30, 7,50, 7,71 (4H, бензольное кольцо), 11,59 (1H, с, NH-)
2e	1,03 (3H, т, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$); 2,36 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-6}$); 2,39 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-4}$); 2,65 (2H, к, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$); 7,17 (1H, д, 7-H); 7,23 (1H, д, 8-H); 7,50 (1H, с, 5-H); 11,39 (1H, с, NH-)
2f	1,03 (3H, т, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$); 2,36 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-4}$); 2,39 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-7}$); 2,63 (2H, к, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$); 6,98 (1H, д, 6-H); 7,08 (1H, с, 8-H); 7,62 (1H, д, 5-H); 11,52 (1H, с, NH-)
4a	2,42 (3H, с, CH_3); 6,57 (1H, с, 3-H); 7,43 (1H, д, 8-H); 8,34 (1H, д, 7-H); 8,50 (1H, с, 5-H); 12,17 (1H, с, NH-)
7a	2,45 (3H, с, CH_3); 4,89 (2H, д, N- $\text{CH}_2\text{-}$); 4,95 (1H, д, $\text{CH}_2\text{=}$); 5,13 (1H, д, $\text{CH}_2\text{=}$); 5,92 (1H, м, CH=); 6,56 (1H, с, 3-H); 7,28, 7,44, 7,60, 7,80 (4H, бензольное кольцо)
7b	2,39 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-6}$); 2,44 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-4}$); 4,86 (2H, д, N- $\text{CH}_2\text{-}$); 4,92 (1H, д, $\text{CH}_2\text{=}$); 5,12 (1H, д, $\text{CH}_2\text{=}$); 5,91 (1H, м, CH=); 6,52 (1H, с, 3-H); 7,32 (1H, д, 8-H); 7,41 (1H, д, 7-H); 7,59 (1H, с, 5-H)
7c	1,05 (3H, т, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$); 2,46 (3H, с, CH_3); 2,72 (2H, к, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$); 4,94 (3H, м, N- $\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_2\text{=}$); 5,12 (1H, д, $\text{CH}_2\text{=}$); 5,92 (1H, м, CH=); 7,27, 7,41, 7,54, 7,84 (4H, бензольное кольцо)
7d	2,42 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-4}$); 2,67 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-8}$); 4,76 (1H, д, $\text{CH}_2\text{=}$); 4,97 (2H, д, N- $\text{CH}_2\text{-}$); 5,08 (1H, д, $\text{CH}_2\text{=}$); 6,00 (1H, м, CH=); 6,55 (1H, с, 3-H); 7,19 (1H, т, 6-H); 7,41 (1H, д, 7-H); 7,64 (1H, д, 5-H)
7e	1,05 (3H, т, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$); 2,38 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-6}$); 2,44 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-4}$); 2,70 (2H, к, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$); 4,92 (3H, м, N- $\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_2\text{=}$); 5,11 (1H, д, $\text{CH}_2\text{=}$); 5,92 (1H, м, CH=); 7,31 (2H, м, 7-H, 8-H); 7,63 (1H, с, 5-H)
8a	2,61 (3H, с, CH_3); 4,95 (2H, д, O- $\text{CH}_2\text{-}$); 5,27 (1H, д, $\text{CH}_2\text{=}$); 5,44 (1H, д, $\text{CH}_2\text{=}$); 6,15 (1H, м, CH=); 6,89 (1H, с, 3-H); 7,46, 7,67, 7,77, 7,95 (4H, бензольное кольцо)
8d	2,60 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-4}$); 2,62 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-8}$); 4,98 (2H, д, O- $\text{CH}_2\text{-}$); 5,27 (1H, д, $\text{CH}_2\text{=}$); 5,45 (1H, д, $\text{CH}_2\text{=}$); 6,16 (1H, м, CH=); 6,91 (1H, с, 3-H); 7,33 (1H, т, 6-H); 7,53 (1H, д, 7-H); 7,80 (1H, д, 5-H)
9b	2,60 (3H, с, CH_3); 4,94 (3H, м, N- $\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_2\text{=}$); 5,16 (1H, д, $\text{CH}_2\text{=}$); 5,95 (1H, м, CH=); 6,75 (1H, с, 3-H); 7,63 (1H, д, 8-H); 8,56 (1H, д, 7-H); 8,79 (1H, с, 5-H)

Заключение

По методу Кнорра осуществлен синтез 4,6-диметил-2-хинолона, 4-метил-3-этил-2-хинолона, 4,8-диметил-2-хинолона, 4,6-диметил-3-этил-2-хинолона и 4,7-диметил-3-этил-2-хинолона. Установлено, что бромирование и хлорирование 4-метил-2-хинолона избытком галогена протекает с образованием смеси 4,6-дигалоген- и 4,6,8-тригалоген-4-метил-2-хинолонов. Взаимодействие 4-метил-2-хинолона с бромом и иодом в соотношении 1:1 приводит к смеси 3- и 6-галоген-4-метил-2-хинолонов. Найдено, что взаимодействие 4-метил-2-хинолона с нитрующей смесью протекает в положениях 6 и 3, а дальнейшее нитрование смеси нитропроизводных ведет к 3,6-динитро-4-метил-2-хинолону. Найдено, что реакция производных 2-хинолонов с бромистым аллилом протекает по двум реакционным центрам: по атому азота и по атому кислорода, при этом соотношение образующихся продуктов зависит от стерического влияния окружающих заместителей.

Литература

1. El-Ashry, E.S.H. Fused Heterocyclo-Quinolines Containing One Nitrogen Atom at Ring Junction: Part 1. Four and Five Membered Heterocyclo-Quinolines / E.S.H. El-Ashry, E.S.I. Ibrahim // *Advances in heterocyclic chemistry*. – 2003. – Vol. 84. – P. 71–190.
2. Бромирование незамещенных в положении 3 N-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолинов и пиридинов / И.В. Украинец, Н.Л. Березнякова, А.В. Туров, С.В. Слободзян // *Химия гетероциклических соединений*. – 2007. – Т. 43, № 9. – С. 1365–1373.
3. Джоуль, Дж. Основы химии гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, Г. Смит. – М.: Мир, 1975. – 398 с.
4. Русинов, В.Л. Нитроазины / В.Л. Русинов, О.Н. Чупахин. – Новосибирск: Наука, 1994. – 350 с.
5. Hamada, Y. Quinoline derivatives / Y. Hamada, H. Sugihara // *The pharmaceutical Society of Japan*. – 1962. – Vol. 82, № 7. – P. 937–942.
6. Некаталитическое галогенирование карбостирила в растворе уксусной кислоты // *РЖ Химия*. – 1966. – ЗБ736. Реф. Статья: Paolo L., Gianborenro M. // *Ricerca Scientifica*. – 1964. – Parte 2. – Ser. A, № 2. – P. 309–314.
7. Bromination Studies of alkyl-substituted 2-pyridones and 2-quinolones / D.J. Cook, R.E. Bowen, P. Sorten, E. Daniels // *J. Org. Chem.* – 1961. – Vol. 26, № 12. – P. 4949–4955.
8. Li, Jie-Jack. Name reactions in heterocyclic chemistry / Jie-Jack Li, E.J. Corey. – New Jersey: Wiley Interscience, 2005. – 558 p.
9. Михайлов, Г.Н. 4-Метил-2-хинолон (2-оксилепидин) / Г.Н. Михайлов // *Журнал общей химии*. – 1936. – Т. 6, № 4. – С. 511.
10. Эльдерфилд, Р. Гетероциклические соединения / Р. Эльдерфилд. – М.: Из-во ИЛ, 1955. – Т. IX. – 538 с.
11. Novel functionalization of 1-methyl-2-quinolone; dimerization and denitration of trinitroquinole / N. Nishiwaki, M. Sakashita, M. Azuma et al. // *Tetrahedron*. – 2002. – Vol. 58. – P. 473–478.
12. Гюльбудагян, Л.В. Некоторые превращения N-аллильных производных 2-оксо(тиоксо)-4-метилхинолинов / Л.В. Гюльбудагян, И.Л. Алексанян, А.А. Аветисян // *Армянский химический журнал*. – 1989. – Т. 42, № 10. – С. 636–641.

Поступила в редакцию 26 августа 2010 г.

THE SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF 2-QUINOLONE DERIVATIVES

The two-step synthesis of di- and tri-substituted 2-quinolones has been carried out. The reactions of nitration and halogenations of 4-methyl-2-quinolone were investigated. The interaction of obtained 2-quinolones with allyl bromide was studied.

Keywords: 2-quinolones, allyl bromide, N-allyl-2-quinolones, 2-allyloxyquinolones, nitroquinolones, bromo-, chloro- and iodoquinolones.

Vershinina Evgenia Anatolievna – Postgraduate Student of Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Вершинина Евгения Анатольевна – соискатель кафедры органической химии, химический факультет, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: enka84@mail.ru

Kim Dmitriy Gynpanovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Ким Дмитрий Гымпанович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии, химический факультет, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: kim_dg48@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОДЦИКЛИЗАЦИИ S-АЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-МЕРКАПТО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

Е.С. Ильиных, Д.Г. Ким

Установлено, что взаимодействие S-аллильных производных 3-меркапто-1,2,4-триазолов с иодом сопровождается образованием смеси нескольких продуктов иодциклизации (линейное и угловое замыкание пяти- и шестичленных циклов). Структуры исходных и синтезированных соединений исследованы методами хромато-масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР ^1H .

Ключевые слова: 3-аллилтио-1,2,4-триазол, 5-метил-3-аллилтио-1,2,4-триазол, 5-трет-бутил-3-аллилтио-1,2,4-триазол, 1-ацетил-5-метил-3-аллилтио-1,2,4-триазол, иодциклизация, хромато-масс-спектрометрия, спектроскопия ЯМР ^1H .

Введение

1,2,4-Триазол-3-тионы и их производные остаются предметом широких научных исследований. Получение новых конденсированных гетероциклических соединений на основе 3-меркапто-1,2,4-триазолов является актуальной задачей, поскольку эти соединения обладают широким спектром физиологической активности: анальгетической, сосудорасширяющей, противоопухолевой, бактерицидной, оказывают успокаивающее действие [1]; они используются как высокоэффективные добавки к фотоматериалам [2], а также в качестве ингибиторов коррозии цветных металлов и сплавов на их основе [3].

В литературе [4, 5] описана основно-катализируемая внутримолекулярная циклизация S-фенацил- и этилтиоацетатных производных 4-амино-3-меркапто-1,2,4-триазолов, протекающая с образованием [1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тиадиазинов, однако имеется мало сведений о циклизации S-аллильных производных 3-меркапто-1,2,4-триазолов. Ранее [6] было показано, что взаимодействие 3-аллилтио-5-фенил-1,2,4-триазола с иодом протекает с образованием четырех продуктов иодциклизации по атомам азота N-2 и N-4 (линейное и угловое замыкание тиазолиновых и тиазиновых циклов). В настоящей работе нами с целью синтеза новых представителей гетероциклических соединений на основе 3-меркапто-1,2,4-триазолов впервые изучено взаимодействие с иодом 3-аллилтио- (1а), 5-метил-3-аллилтио- (1б), 5-трет-бутил-3-аллилтио- (1с) и 1-ацетил-5-метил-3-аллилтио-1,2,4-триазола (2).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H растворов веществ в ДМСО-*d*₆ записаны на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры сняты на ГХ/МС-ЭВМ фирмы Agilent Technologies, газовый хроматограф 6890N, масс-селективный детектор 5975.

3-Аллилтио-1,2,4-триазол (1а), 5-метил-3-аллилтио-1,2,4-триазол (1б), 5-трет-бутил-3-аллилтио-1,2,4-триазол (1с) и 1-ацетил-5-метил-3-аллилтио-1,2,4-триазол (2). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* ($I_{\text{отн.}}$, %): 141 $[\text{M}]^+$ (42), 126 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ (100), 108 $[\text{M}-\text{SH}]^+$ (40) (1а); 155 $[\text{M}]^+$ (43), 140 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ (100), 122 $[\text{M}-\text{SH}]^+$ (39) (1б); 197 $[\text{M}]^+$ (17), 182 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ (52), 41 (100) (1с); 155 $[\text{M}-43]^+$ (23), 140 (63), 122 (28), 41 (100) (2).

Общая методика иодирования соединений 1а-с и 2. К раствору 2 ммоль иода в 3 мл растворителя (ледяная уксусная кислота, эфир или хлороформ) добавляют раствор 1 ммоль аллилсульфида (1а-с, 2) в 3 мл растворителя. Реакционную смесь выдерживают 6 сут при комнатной температуре (20–25 °С) и отделяют образовавшуюся смесь трийодидов. Выход смеси 43 % (3а и 4а); 50 % (3б и 4б); 52 % (3б, 4б и 5); 49 % (4с и 6с); 50 % (7 и 8).

6-Иод-3-метил-6,7-дигидро-5H-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]тиазин (11) и 6-иод-2-метил-6,7-дигидро-5H-[1,2,4]триазоло[5,1-*b*][1,3]тиазин (12). К раствору смеси трийодидов 3б и 6б в 5 мл ацетона добавляют при охлаждении раствор 3,6 ммоль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 1,2 ммоль Na_2CO_3 в 10 мл воды. Выпавшие кристаллы оснований 11 и 12 отделяют и сушат. Общий выход 48 %.

Спектральные данные ЯМР ^1H исходных и полученных соединений приведены в таблице.

Данные элементного анализа синтезированных соединений 3а, б, 4а–с, 5, 6б, с, 7 и 8 на углерод, водород, азот и серу соответствуют расчетным.

Спектральные данные ЯМР ^1H исходных и синтезированных соединений

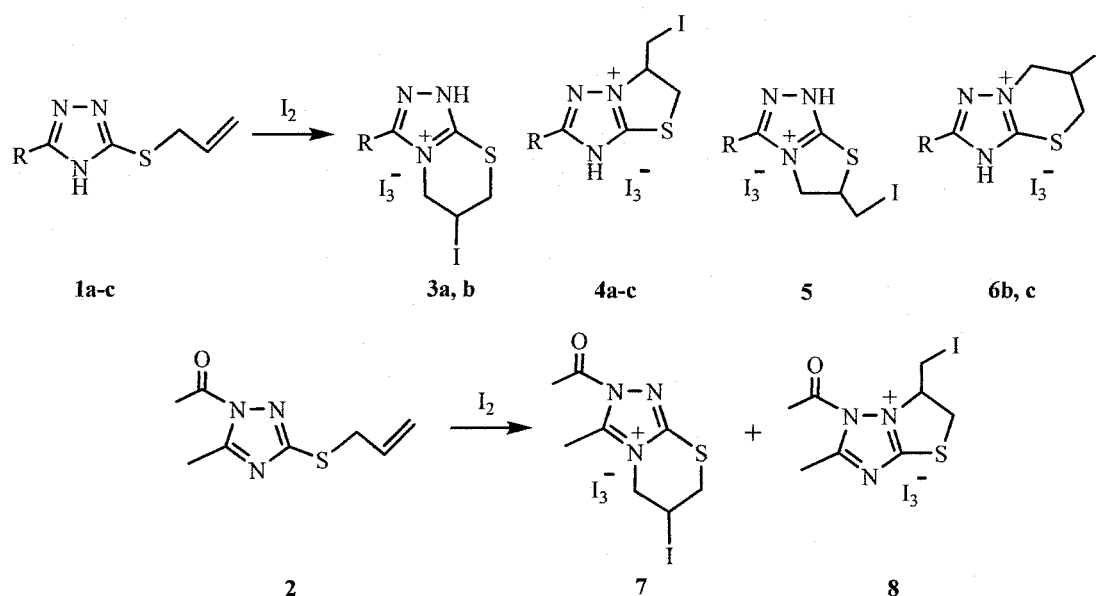
Соединение	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц)
1а	3,78 (2H, д, SCH ₂ , $J=6,90$); 5,07 (1H, дт, =CH ₂ , $J=0,81$, $J=10,02$); 5,23 (1H, дк, =CH ₂ , $J=1,42$, $J=16,98$); 5,92 (1H, м, -CH=); 8,59 (1H, с, H-5)
1б	2,30 (3H, с, CH ₃); 3,70 (2H, д, SCH ₂ , $J=6,85$); 5,06 (1H, д.кв, =CH ₂ , $J=0,88$, $J=10,00$); 5,22 (1H, дк, =CH ₂ , $J=1,38$, $J=16,98$); 5,91 (1H, м, -CH=); 13,60 (1H, уш. с, NH)
1с	1,40 (9H, с, <i>t</i> -Bu); 3,76 (2H, дт, SCH ₂ , $J=1,12$, $J=7,02$); 5,06 (1H, д.кв, =CH ₂ , $J=0,64$, $J=9,99$); 5,25 (1H, дк, =CH ₂ , $J=1,32$, $J=16,95$); 5,96 (1H, м, -CH=)
2	2,37 (3H, с, CH ₃ -5); 2,62 (3H, с, CH ₃); 3,88 (2H, дт, SCH ₂ , $J=1,01$, $J=7,00$); 5,20 (1H, дк, =CH ₂ , $J=0,99$, $J=10,12$); 5,36 (1H, дк, =CH ₂ , $J=1,31$, $J=17,00$); 6,01 (1H, м, -CH=)
3а	3,63 (1H, дд, SCH ₂ , $J=8,23$, $J=13,05$); 3,71 (1H, дд, SCH ₂ , $J=2,99$, $J=12,96$); 4,49 (1H, дд, NCH ₂ , $J=7,52$, $J=13,52$); 4,70 (1H, дд, NCH ₂ , $J=3,81$, $J=13,47$); 4,96 (1H, м, CHI); 8,90 (1H, с, H-3)
3б	2,38 (3H, с, CH ₃); 3,59 (1H, дд, SCH ₂ , $J=8,85$, $J=12,88$); 3,65 (1H, дд, SCH ₂ , $J=3,51$, $J=12,79$); 4,30 (1H, дд, NCH ₂ , $J=8,59$, $J=13,14$); 4,56 (1H, дд, NCH ₂ , $J=4,33$, $J=13,09$); 4,87 (1H, м, CHI)
4а	3,73 (1H, д, CH ₂ I, $J=3,56$); 3,75 (1H, д, CH ₂ I, $J=2,03$); 3,88 (1H, дд, SCH ₂ , $J=6,03$, $J=11,62$); 4,33 (1H, дд, SCH ₂ , $J=7,75$, $J=11,70$); 5,05 (1H, м, NCH); 8,98 (1H, с, H-2)
4б	2,60 (3H, с, CH ₃); 3,68 (1H, дд, CH ₂ I, $J=6,60$, $J=11,20$); 3,72 (1H, дд, CH ₂ I, $J=3,78$, $J=11,34$); 3,93 (1H, дд, SCH ₂ , $J=4,14$, $J=11,91$); 4,42 (1H, дд, SCH ₂ , $J=8,02$, $J=11,91$); 5,06 (1H, м, NCH)
4с	1,38 (9H, с, <i>t</i> -Bu); 3,58 (1H, дд, CH ₂ I, $J=9,70$, $J=11,07$); 3,68 (1H, дд, CH ₂ I, $J=2,84$, $J=13,14$); 3,97 (1H, дд, SCH ₂ , $J=0,67$, $J=11,85$); 4,43 (1H, дд, SCH ₂ , $J=7,08$, $J=11,97$); 5,10 (1H, м, NCH)
5	2,46 (3H, с, CH ₃); 3,72 (1H, д, CH ₂ I, $J=5,09$); 3,74 (1H, д, CH ₂ I, $J=2,44$); 4,19 (1H, дд, NCH ₂ , $J=4,26$, $J=11,82$); 4,40 (1H, дд, NCH ₂ , $J=7,48$, $J=11,83$); 4,99 (1H, м, SCH)
6с	1,38 (9H, с, <i>t</i> -Bu); 3,42 (1H, дт, SCH ₂ , $J=1,52$, $J=11,17$); 3,54 (1H, дд, SCH ₂ , $J=7,10$, $J=13,05$); 4,46 (1H, дд, NCH ₂ , $J=7,05$, $J=13,85$); 4,66 (1H, м, NCH ₂); 5,18 (1H, м, CHI)
7	2,52 (3H, с, CH ₃ -5); 2,58 (3H, с, CH ₃); 3,67 (1H, дд, SCH ₂ , $J=6,70$, $J=11,30$); 3,70 (1H, дд, SCH ₂ , $J=3,83$, $J=9,12$); 4,38 (1H, дд, NCH ₂ , $J=8,65$, $J=12,88$); 4,67 (1H, дд, NCH ₂ , $J=4,28$, $J=13,29$); 4,85 (1H, м, CHI)
8	2,52 (3H, с, CH ₃ -5); 2,58 (3H, с, CH ₃); 3,69 (1H, дд, CH ₂ I, $J=3,83$, $J=9,12$); 3,76 (1H, дд, CH ₂ I, $J=3,07$, $J=13,44$); 3,92 (1H, дд, SCH ₂ , $J=4,13$, $J=11,90$); 4,42 (1H, дд, SCH ₂ , $J=7,85$, $J=10,79$); 5,05 (1H, м, NCH)
11	2,28 (3H, с, CH ₃); 3,53 (1H, дд, SCH ₂ , $J=8,16$, $J=12,91$); 3,57 (1H, дд, SCH ₂ , $J=3,96$, $J=13,26$); 4,24 (1H, дд, NCH ₂ , $J=8,45$, $J=13,03$); 4,48 (1H, дд, NCH ₂ , $J=4,14$, $J=13,05$); 4,87 (1H, м, CHI)
12	2,18 (3H, с, CH ₃); 3,55 (1H, дд, SCH ₂ , $J=8,10$, $J=13,28$); 3,63 (1H, дд, SCH ₂ , $J=2,54$, $J=13,23$); 4,40 (1H, дд, NCH ₂ , $J=6,87$, $J=13,82$); 4,64 (1H, дд, NCH ₂ , $J=3,87$, $J=13,49$); 5,04 (1H, м, CHI)

Обсуждение результатов

Электрофильная гетероциклизация соединений 1а–с и 2 теоретически может протекать по двум нуклеофильным центрам (атомам азота N-2 и N-4) с образованием смеси нескольких продуктов циклизации. Нами изучена иодциклизация соединений 1а–с и 2 и методом ЯМР ^1H исследовано строение полученных продуктов.

Органическая химия

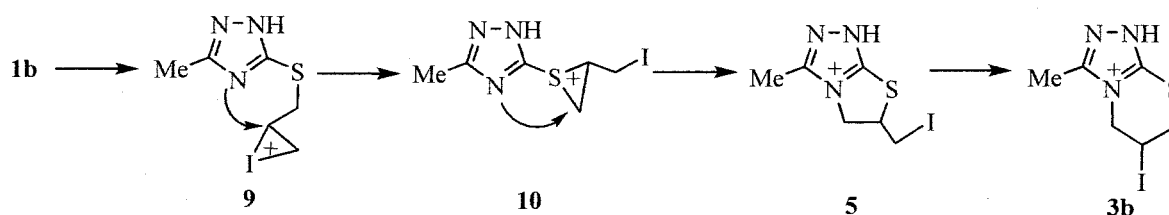
Установлено, что взаимодействие с иодом незамещенного 3-аллилтио-1,2,4-триазола (1a) в хлороформе и в ледяной уксусной кислоте сопровождается ангулярным и линейным замыканием тиазинового и тиазолинового циклов с образованием смеси двух продуктов иодциклизации – трииодидов 6-иод-6,7-дигидро-1*H*,5*H*-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]тиазиния (3a) и 6-иодметил-5,6-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазолия (4a), которые под действием NaI в ацетоне превращаются в соответствующие иодиды. Соотношение соединений 3a и 4a составляет 1,08 : 0,28 (CHCl₃) и 1,00 : 0,07 (AcOH), соответственно. Ангулярное (по атому азота N-4) и линейное (по атому азота N-2) замыкание тиазинового и тиазолинового циклов наблюдается и при иодциклизации 1-ацетил-5-метил-3-аллилтио-1,2,4-триазола (2): в данном случае образуется смесь трииодидов 6-иод-2-ацетил-3-метил-6,7-дигидро-5*H*-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]тиазиния (7) и 6-иодметил-1-ацетил-2-метил-5,6-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазолия (8) в соотношении 0,85 : 1,00.



Иодциклизация S-аллильных производных 1,2,4-триазол-3-тионов 1a–c и 2:
1, 3, 4a – R = H; 1, 3, 4, 6b и 5 – R = Me; 1, 4, 6c – R = *t*-Bu

Иодирование 5-метил-3-аллилтио-1,2,4-триазола (1b) в хлороформе приводит к образованию смеси трииодидов 6-иод-3-метил-6,7-дигидро-1*H*,5*H*-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]тиазиния (3b), 6-иодметил-2-метил-5,6-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазолия (4b) и 6-иодметил-3-метил-5,6-дигидро[1,3]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазолия (5). При этом следует отметить, что продукт 5 является неожиданным для реакции соединения 1b с иодом, поскольку образование тиазолотриазолиевых систем типа 5 характерно для иодирования N-аллильных производных 1,2,4-триазол-3-тионов [7, 8]. Присутствие трииодида 5 в смеси продуктов иодциклизации в данном случае может быть объяснено при рассмотрении механизма реакции.

Промежуточной структурой в реакции иодциклизации соединения 1b является иодониевый ион (9), который, вероятно, может претерпевать определенные структурные изменения, в результате чего образуются другие циклические интермедиаты. Одним из таковых является тирианиевый ион (10), дальнейшая циклизация которого и объясняет появление неожиданного продукта 5 в реакции соединения 1b с иодом.



Механизм иодциклизации соединения 1b

Заключение

Установлено, что 3-аллилтио-1,2,4-триазол, 5-метил-3-аллилтио-1,2,4-триазол, 5-*tert*-бутил-3-аллилтио-1,2,4-триазол и 1-ацетил-5-метил-3-аллилтио-1,2,4-триазол взаимодействуют с иодом с образованием смеси, как правило, двух продуктов иодциклизации – производных [1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]тиазиния, [1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазолия, [1,3]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазолия и/или [1,2,4]триазоло[5,1-*b*][1,3]тиазиния. В реакции иодирования 5-метил-3-аллилтио-1,2,4-триазола один из продуктов – трийодид 6-иодметил-3-метил-5,6-дигидро[1,3]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазолия – является неожиданным; его образование обусловлено механизмом реакции. Продукты иодциклизации в растворах могут претерпевать дигидротиазин-тиазолиновую перегруппировку, в результате чего их соотношение меняется.

Найдено, что взаимодействие с иодом 5-*tert*-бутил-3-аллилтио-1,2,4-триазола протекает региоселективно (по атому азота N–2) вследствие стерических затруднений.

Литература

1. Машковский, М.Д. Лекарственные средства / М.Д. Машковский. – Харьков: Торсинг, 1998. – Т. 1. – С. 24–78.
2. Пат. 07 175157 (1995). Япония // С.А. 1996. – Vol. 124. – P 71450m.
3. Пат. 09 25587 (1997). Япония // С.А. 1997. – Vol. 126. – P 228400m.
4. Колодина, А.А. Внутримолекулярная циклизация S-алкилпроизводных 4-амино-3-меркапто-1,2,4-триазолов как метод аннелирования тиадиазинового и тиадиазольного циклов / А.А. Колодина, А.В. Лесин // Журнал органической химии. – 2009. – Т. 45. – Вып. 1. – С. 142–146.
5. Мякушкене, Г. Синтез 4-амино-5-(4,6-дифенил-2-пиримидинил)-3,4-дигидро-2*H*-1,2,4-триазол-3-тиона и его взаимодействие с C-электрофилами / Г. Мякушкене, П. Вайнилавичюс // Химия гетероциклических соединений. – 2007. – № 7. – С. 1088–1094.
6. Шмыгарев, В.И. Неожиданное направление иодциклизации 3-аллилтио-5-фенил-4*H*-1,2,4-триазола / В.И. Шмыгарев, Д.Г. Ким // Химия гетероциклических соединений. – 2004. – № 9. – С. 1391–1395.
7. Мякушкене, Г. Синтез 6-[4-(аллил/фенил)-5-тиоксо-1,2,4-триазол-3-ил]пиримидин-2,4-дионов и их взаимодействие с C-электрофилами / Г. Мякушкене, П. Вайнилавичюс // Химия гетероциклических соединений. – 2006. – № 6. – С. 906–912.
8. Шмыгарев, В.И. Изучение продуктов иодциклизации 4-аллил-5-фенил-1,2,4-триазол-3-тиона / В.И. Шмыгарев, Д.Г. Ким // Химия гетероциклических соединений. – 2004. – № 8. – С. 1241–1245.
9. Химия органических соединений серы. Общие вопросы / под ред. Л.И. Беленького. – М.: Химия, 1988. – С. 227–229.

Поступила в редакцию 6 сентября 2010 г.

STUDY ON IODOCYCLIZATION OF S-ALLYL DERIVATIVES OF 3-MERCAPTO-1,2,4-TRIAZOLES

It was found that the interaction between S-allyl derivatives of 3-mercapto-1,2,4-triazoles and iodine resulted in a mixture of several products of iodocyclization being formed (linear and angular closure of five- and six-membered rings). The structures of original and synthesized compounds were examined by gas chromatography-mass spectrometry and ^1H NMR spectroscopy.

Keywords: 3-(allylthio)-1,2,4-triazole, 5-methyl-3-(allylthio)-1,2,4-triazole, 5-*tert*-butyl-3-(allylthio)-1,2,4-triazole, 1-acetyl-5-methyl-3-(allylthio)-1,2,4-triazole, iodocyclization, gas chromatography-mass spectrometry, ^1H NMR spectroscopy.

Il'inykh Elena Sergeevna – Postgraduate Student of Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Ильиных Елена Сергеевна – аспирант кафедры органической химии, химический факультет, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: elena.ilinykh@mail.ru

Kim Dmitriy Gymnanovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, химический факультет, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: kim_dg48@mail.ru

AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ S–N ПЕРЕГРУППИРОВКИ КЛЯЙЗЕНА В АЗИНАХ И АЗОЛАХ

А.Л. Фролов, Д.Г. Ким

Проведено квантовохимическое моделирование перегруппировки Кляйзена S-аллилзамещенных азинов и азолов. Исследовано геометрическое строение переходных комплексов. Произведена оценка кинетических и термодинамических факторов протекания реакций. Построены регрессионные модели, описывающие энергию активации и разницу в энергиях продуктов и реагентов.

Ключевые слова: перегруппировка Кляйзена, аллилтиоазолы, аллилтиоазины, моделирование реакций, метод внутренней координаты реакции, метод Гонзалеса–Шлегеля.

Введение

Перегруппировка Кляйзена (рис. 1), протекающая в циклических соединениях, имеет большое значение в органическом синтезе, прежде всего для удобного получения 2-аллилфенолов, 2-аллилтиофенолов и продуктов их циклизации [1]. Различают amino-, окси- и тио-перегруппировку Кляйзена. Кроме того, при наличии гетероатома, например, азота возможно протекание большого количества перегруппировок.

В настоящее время известно много работ по тио-перегруппировке Кляйзена в присутствии катализаторов [2, 3]. Экспериментально доказано, что превращения подобного типа также могут протекать в аллилтиопроизводных азолов и бензазолов при нагревании без использования катализаторов [4]. Для шестичленных гетероциклических систем экспериментальные данные недостаточны и неоднозначны. Исследования особенностей механизма их перегруппировки имеют фундаментальное значение для современной органической химии.

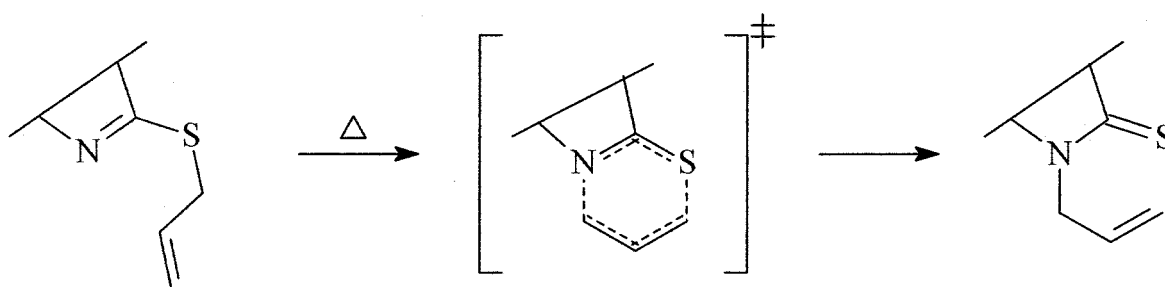
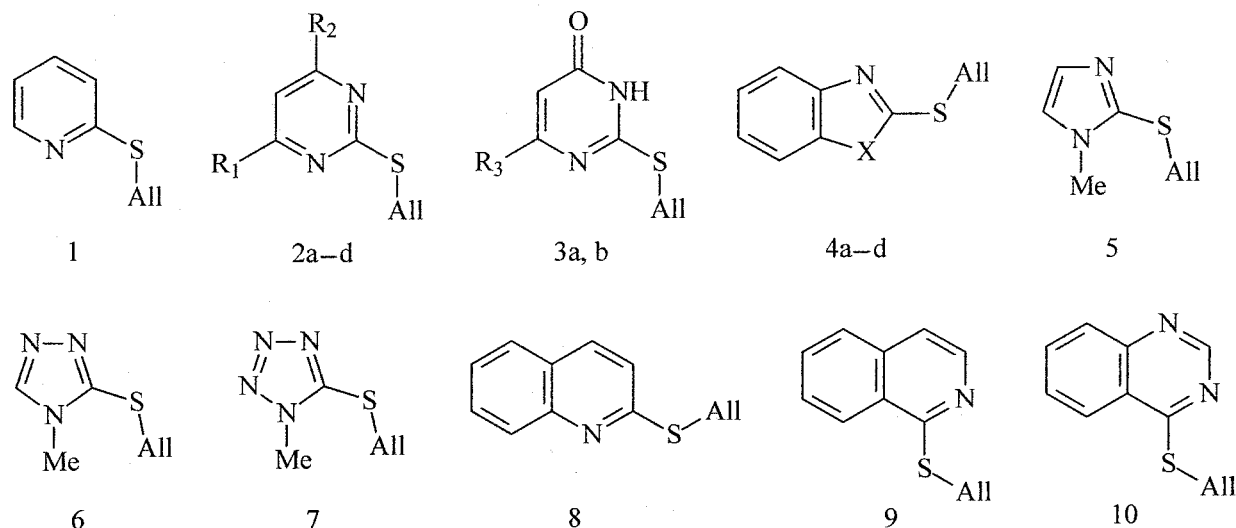


Рис. 1. Общая схема S–N перегруппировки Кляйзена

В качестве объектов исследования были выбраны аллилтиозамещенные различных классов органических соединений (рис. 2), для которых на основе экспериментальных данных известно, [4] будет ли протекать перегруппировка Кляйзена S–N типа при нагревании или нет. Среди объектов исследования имеются как пяти- (4–7), так и шестичленные (1–3, 8–10) гетероциклические системы, для которых термодинамическое равновесие S–N перегруппировки Кляйзена смещено в разные стороны.



2a: $R_1=R_2=H$; 2b: $R_1=H, R_2=CH_3$; 2c: $R_1=CH_3, R_2=H$; 2d: $R_1=R_2=CH_3$;
3a: $R_3=H$; 3b: $R_3=CH_3$; 4a: $X=NH$; 4b: $X=NCH_3$; 4c: $X=O$; 4d: $X=S$.

Рис. 2. Структуры рассмотренных S-аллилзамещенных гетероциклических соединений

Методы исследования

Для анализа механизма перегруппировки Кляйзена, были найдены соответствующие энергетические профили перехода реагентов в продукты через переходное состояние. Вначале была предположена структура переходного комплекса, геометрия которого затем была оптимизирована методом «восхождения» по поверхности потенциальной энергии вдоль мнимой колебательной моды, соответствующей изменению положения реагирующих атомов. Связь найденных переходных состояний с минимумами на ППЭ, соответствующими структурам исходных веществ и продуктов реакции, подтверждены спуском по координате реакции по методу Гонзалеса–Шлегеля [5]. Для всех полученных стационарных точек найдено число отрицательных собственных значений матрицы Гессе. Все неэмпирические расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности (B3LYP) с базисом 6-31++G** с помощью программного пакета Firefly [6].

Обсуждение результатов

Геометрические параметры переходных комплексов различных соединений отличаются незначительно (табл. 1). В отличие от перегруппировки S–C типа [2], реакции образования N-аллилпроизводных протекают в одну стадию из-за отсутствия заместителей при атоме азота. Аллильный фрагмент смещен относительно плоскости пиримидинового кольца, образуя шестичленный цикл в искаженной конформации «кресло», что соответствует классическим представлениям [7]. Присутствие заместителя рядом с реагирующим атомом азота приводит к небольшому отдалению аллильной группы в переходных комплексах и увеличению торсионных углов α и β (рис. 3), что приводит к смещению аллильной группы в сторону от плоскости пиримидинового цикла. Так, например, при введении метильной группы в соединение **2a** торсионные углы увеличиваются в среднем на $6,5^\circ$. Среднее значение торсионных углов α и β по всем соединениям – 46° и $43,5^\circ$ соответственно. Среднее расстояние аллильного фрагмента до атома S составляет $2,43 \text{ \AA}$, до атома N – $1,98 \text{ \AA}$.

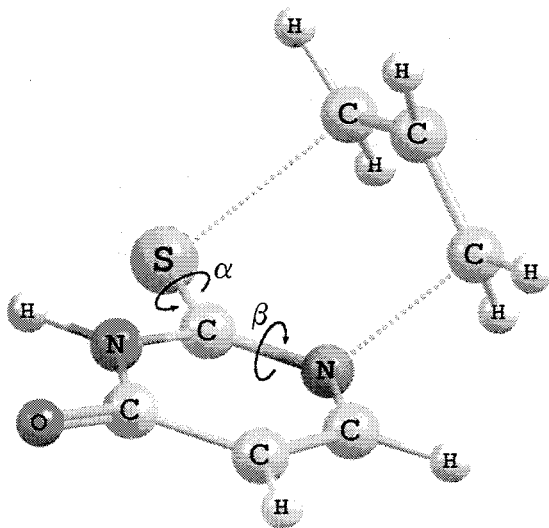


Рис. 3. Структура переходного комплекса перегруппировки соединения **3a**

Органическая химия

Следует обратить внимание на то, что в переходных комплексах шестичленных гетероциклических систем в большинстве случаев длины контактов C–N и C–S немного меньше, чем у пятичленных, что может свидетельствовать о меньшей прочности последних, а, значит, и большей склонности к перегруппировки.

Таблица 1

Торсионные углы α , β и длины контактов между реагирующими атомами C–N и C–S

Соединение	α , °	β , °	d(C–N), Å	d(C–S), Å
1	44,2	37,6	1,91	2,35
2a	40,2	38,0	1,90	2,40
2b	38,8	36,9	1,90	2,39
2c	45,1	43,7	1,90	2,43
2d	44,3	43,2	1,89	2,42
3a	45,0	42,8	2,03	2,46
3b	49,9	47,3	2,02	2,50
4a	48,2	46,7	2,05	2,46
4b	48,9	47,5	2,05	2,45
4c	45,3	44,8	2,04	2,49
4d	49,3	46,6	2,02	2,50
5	47,6	43,8	2,02	2,43
6	48,8	46,8	2,06	2,43
7	45,7	45,4	2,05	2,48
8	49,8	46,9	1,94	2,43
9	46,9	40,8	1,96	2,37
10	44,0	40,7	1,98	2,40

Для всех соединений выборки были рассчитаны полные энергии стационарных точек, энергии активации и разность энергий продуктов реакции и исходных веществ с учетом энергии нулевых колебаний. Из табл. 2 видно, что учет энергии нулевых колебаний вносит существенный вклад в значения энергий, причем в случае соединений **3b** и **9** ее учет приводит к качественному изменению направления протекания реакции.

Таблица 2

Активационные барьеры реакции S- ($E_{as(ZPE)}$) и N-замещенного ($E_{an(ZPE)}$) с учетом энергии нулевых колебаний и без (E_{as} , E_{an}), энергия перегруппировки (ΔE_{S-N}) и направление смещения равновесия согласно теоретическому расчету и эксперименту

Соединение	E_{as} , КДж/моль	E_{an} , КДж/моль	$E_{as(ZPE)}$, КДж/моль	$E_{an(ZPE)}$, КДж/моль	ΔE_{S-N} , КДж/моль	Теор.	Эксп.
1	146,35	132,67	145,62	126,95	18,67	S	S
2a	156,64	119,43	155,19	114,87	40,33	S	S
2b	156,74	121,88	155,25	116,71	38,54	S	S
2c	167,19	116,41	167,15	111,49	55,66	S	S
2d	167,32	118,52	167,91	114,33	53,58	S	S
3a	125,21	144,93	124,02	138,59	-14,57	N	S
3b	135,61	140,10	134,22	131,71	2,52	S	S
4a	113,79	153,36	112,66	146,93	-34,26	N	N
4b	112,00	155,04	110,88	149,43	-38,56	N	N
4c	119,54	141,17	117,99	135,52	-17,53	N	N
4d	125,97	142,04	124,40	135,79	-11,39	N	N
5	115,10	147,37	113,84	142,08	-28,23	N	N
6	98,69	156,43	98,16	150,52	-52,36	N	N
7	108,01	144,72	106,89	139,47	-32,57	N	N
8	149,13	136,37	148,98	129,67	19,32	S	S
9	139,68	142,01	139,26	135,92	3,34	S	S
10	138,60	146,14	137,93	140,75	-2,82	N	S

Расчет показывает, что равновесие перегруппировки Кляйзена гетероциклических соединений, в которых в реакции участвуют атомы шестичленного кольца, преимущественно смещено в сторону образования S-замещенных, тогда как реакции пятичленных систем приводят к N-замещенным. Это практически полностью согласуется с экспериментальными данными.

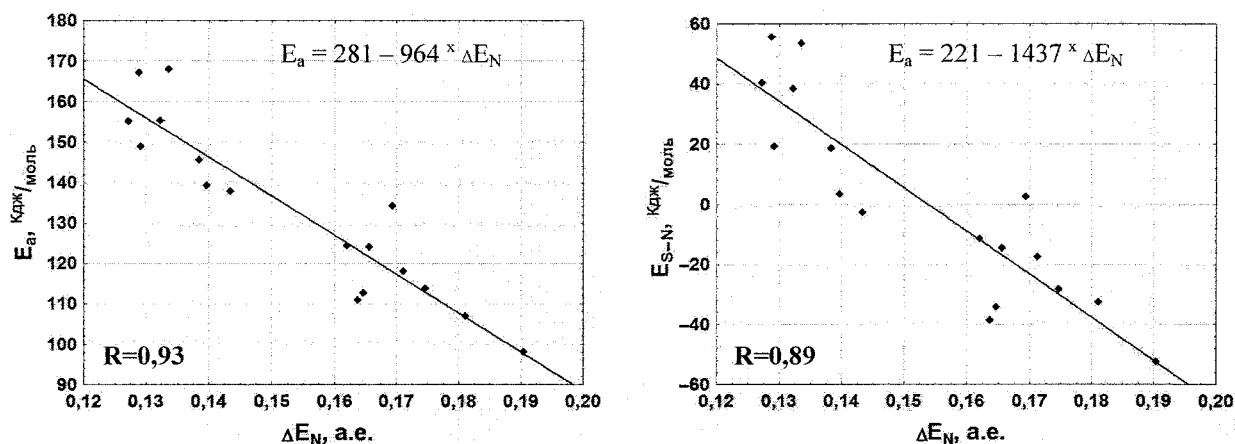


Рис. 4. Корреляция энергии активации и энергетического эффекта реакции с разницей между энергиями граничных орбиталей N-замещенных

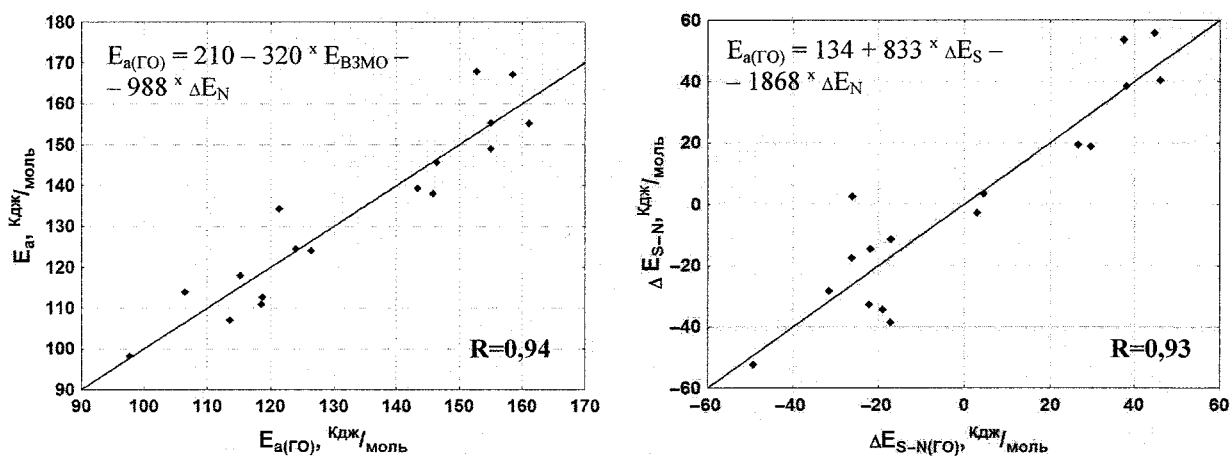


Рис. 5. Корреляция энергии активации и энергетического эффекта реакции с рассчитанными значениями, исходя из энергий граничных орбиталей продуктов и реагентов

Для более полного понимания механизма перегруппировки Кляйзена в рассматриваемых соединениях был проведен поиск регрессионных уравнений зависимости энергии активации и энергетического эффекта реакции перехода S→N от геометрических, зарядовых и орбитальных характеристик реагентов и продуктов. Были найдены уравнения от одного и двух факторов. Наибольший коэффициент корреляции в моделях от одного фактора (рис. 4) соответствует зависимости от разницы между энергиями граничных орбиталей N-аллилпроизводных (ΔE_N). Чем больше ВЗМО и НСМО расходятся в значениях, тем менее вероятна перегруппировка N-замещенного, а значит выше вероятность превращения S-замещенного и ниже значения E_a и E_{S-N} .

Качество двухфакторной модели ненамного лучше (рис. 5). При этом независимыми переменными, дополнительно к величине ΔE_N , выступают разница между ВЗМО и НСМО и энергия ВЗМО S-аллилпроизводных. Исходя из уравнения видно, что при увеличении энергии ВЗМО активационный барьер снижается, что, очевидно, связано с уменьшением разницы в энергиях ВЗМО и НСМО. Все это позволяет утверждать, что скорость и равновесие перегруппировки Кляйзена в рассматриваемых соединениях связаны с орбитальными характеристиками реагентов и продуктов.

Литература

1. Органические реакции / под ред. А.Я. Берлина. – М.: Изд-во иностр. лит., 1950. – 532 с.
2. Shauman, E. Sulfur-mediated rearrangements II // Topics in current chemistry. – Springer, 2007. – Vol. 275. – 265 p.
3. Mizutani, M. Palladium-catalyzed polyhetero-claisen rearrangement of 2-(allylthio)pyrimidin-4(3*H*)-ones / M. Mizutani, Y. Sanemitsu // J. Org. Chem. – 1985. – Vol. 50. – P. 764–768.
4. Кривожейко, К.М. Новый случай Кляйзеновской перегруппировки / К.М. Кривожейко, А.В. Ельцов // Журн. орган. химии. – 1968. – Т. 4. – С. 1114.
5. Gonzales, C. An improved algorithm for reaction path following / C. Gonzales, H.B. Schlegel // J. Chem. Phys. – 1989. – Vol. 90. – P. 2154–2161.
6. Granovsky, A. A. Firefly version 7.1.G. – <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
7. Krishna, C. Majumdar The thio-Claisen rearrangement 1980–2001 / C. Majumdar Krishna, Subhojit Ghosh, Manish Ghosh // Tetrahedron. – 2003. – Vol. 59. – P. 7251–7271.

Поступила в редакцию 13 сентября 2010 г.

AB INITIO MODELING OF S–N CLAISEN REARRANGEMENT OF AZINES AND AZOLES

Quantum chemical modeling of Claisen rearrangement of heterocyclic compounds S-allyl substituents was carried out. Transition complexes geometry was examined. Kinetic and thermodynamic parameters of reaction were estimated. Regression models describing activation energy and the gap between products and reactants.

Keywords: Claisen rearrangement, allylthioazoles, allylthioazines, methods of quantum chemistry, reaction modeling, intrinsic reaction coordinate method, Gonzales-Schlegel method.

Frolov Alexey Lydvikovich – Postgraduate Student of Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Фролов Алексей Львович – аспирант кафедры органической химии, химический факультет, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: gsorcal@gmail.com

Kim Dmitriy Gymnanovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии, химический факультет, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: kim_dg48@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ S-ПРОИЗВОДНЫХ 2-ТИОУРАЦИЛОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Т.В. Фролова, А.А. Анучин, Е.И. Бахтеева, Д.Г. Ким

Методом масс-спектрометрии проведен анализ и интерпретация масс-спектров S-производных 2-тиоурацилов, выявлены закономерности фрагментации молекул.

Ключевые слова: 2-алкил- и алкенилтио-4(3H)-пиримидиноны, масс-спектрометрия.

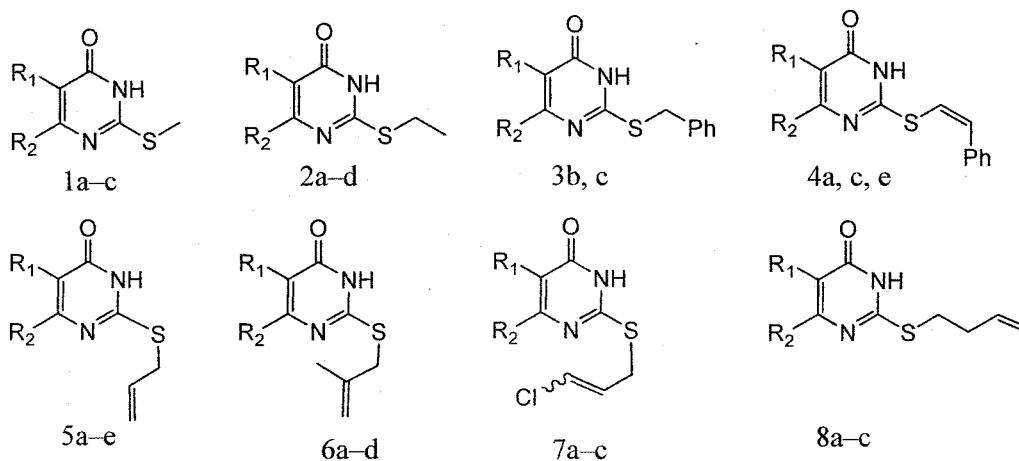
Введение

Установление состава и структуры органических соединений методом масс-спектрометрии активно используется исследователями [1, 2]. Результаты, полученные при интерпретации масс-спектров, дают информацию о свойствах новых органических соединений, что является важной задачей в органической химии.

В литературе практически отсутствуют данные об исследовании S-производных 2-тиоурацилов методом масс-спектрометрии. В работе [3] данные масс-спектрометрии используются для идентификации 2-алкенилтио-4(3H)-пиримидинонов, но не рассматривается их фрагментация.

Обсуждение результатов

Нами впервые изучено поведение при электронной ионизации (ЭИ) 2-метилтио-(1a-c), 2-этилтио-(2a-d), 2-бензилтио-(3a, b), 2-стириллтио-(4a, c, e), 2-аллилтио-(5a-e), 2-металлилтио-(6a-d), 2-(3-хлораллил)тио-(7a-c) и 2-бутенилтио-4(3H)-пиримидинонов (8a-c):

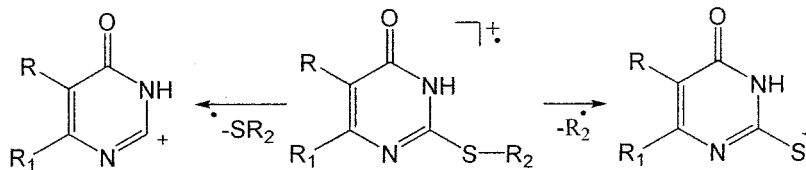


a, b, d $R_1=H$, c $R_1=C_2H_5$; a $R_2=CH_3$, b $R_2=CF_3$, c $R_2=CH_3$, d $R_2=NH_2$, e $R_2=H$

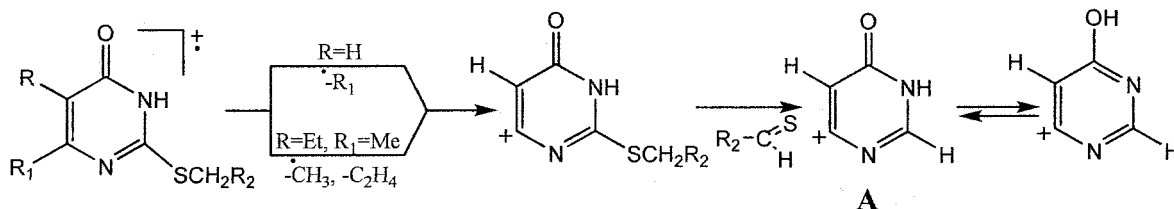
В масс-спектрах всех соединений присутствует пик молекулярного иона $[M]^{++}$ (см. таблицу). В соединениях 1a-c и 2a-d, в которых при атоме серы имеются метильные или этильные радикалы, пики молекулярных ионов являются максимальными. Для соединений 5a-c, e, 6a-c, 7a-c, 8a-c, в которых атом серы связан с аллильной или бутенильной группой, пик $[M]^{++}$ составляют 4-44 % от максимального пика. Наименьший молекулярный пик (4 %) наблюдается в масс-спектре 2-бутенилтио-6-трифторметил-4(3H)-пиримидинона (8b).

Соединения 7a-c представляют собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров, масс-спектры которых практически неотличимы. Самым интенсивным является пик $[M-Cl]^+$, что характерно для хлорпроизводных [3].

Во всех масс-спектрах анализируемых соединений наблюдается отщепление тиоалкильной группы в результате разрыва связей C-SR, а в соединениях 4a, 4e и 8a-c – отщепление алкильной группы в результате разрыва связи S-R:

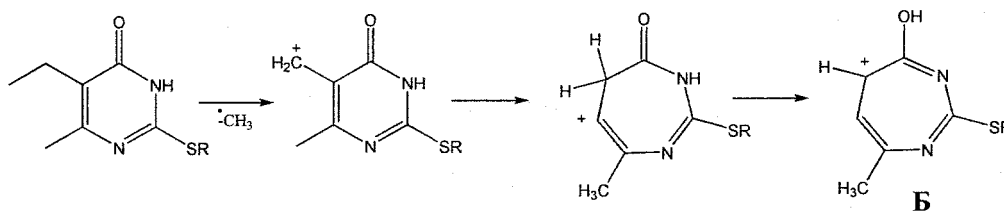


Найдено, что соединения 1а-с, 2а-d, 4е, 5а-с и 8а-с образуют пик с $m/z = 95$. На наш взгляд, он принадлежит катиону 4-пиримидинона (А, $C_4H_3N_2O$), который образуется по следующей схеме:

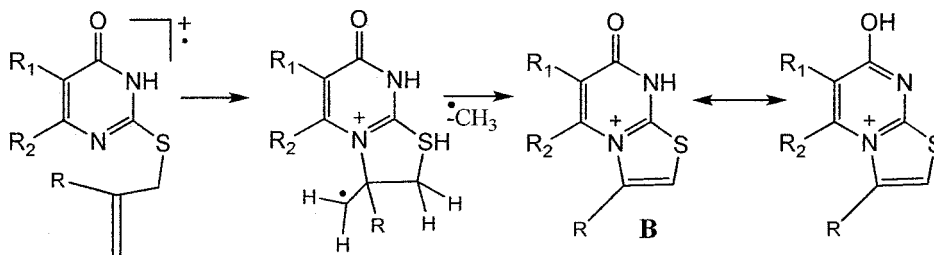


Пик $[M-CH_3]^+$ присутствует во всех масс-спектрах исследуемых соединений, кроме 2-стирилтио-4(3H)-пиримидинонов (4а, е). Элиминирование метильной группы в соединениях 1а и 2а может происходить как от серы, так и от пиримидинового кольца.

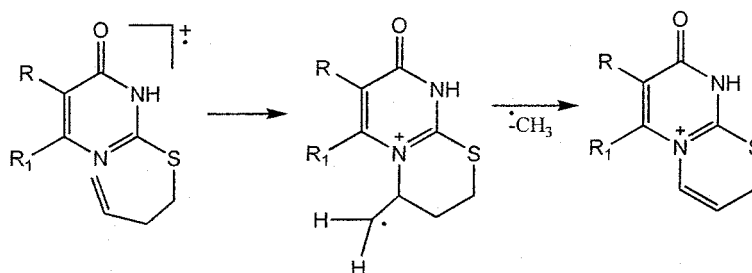
В отличие от соединений 1а, b и 2а, b в соединениях 1с и 2с пик $[M-CH_3]^+$ является максимальным, что на наш взгляд, обусловлено образованием ароматической системы – катиона 2-алкилтио-4-гидрокси-7-метил-1,3-дiazепиния (Б):



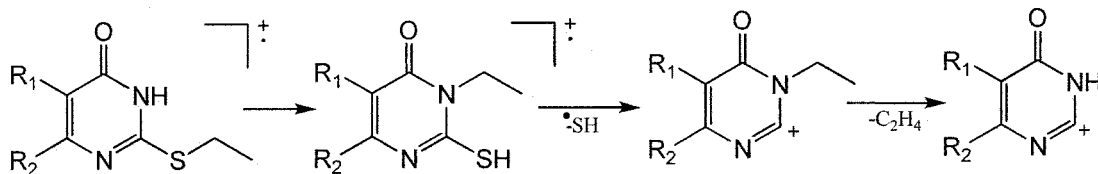
В аллильных производных 5а-с и 6а-d пик $[M-CH_3]^+$ является максимальным. Это обусловлено тем, что при распаде молекулярного иона образуется устойчивая ароматическая 7-оксотиазоло[3,2-а]пиримидиниевая система (В):



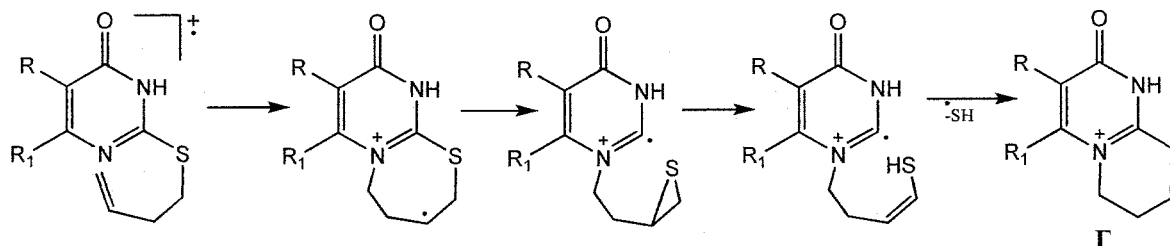
В отличие от аллильных производных 5а-с, е, 6а-d в масс-спектрах соединений 8а-с максимальным пиком является не $[M-CH_3]^+$, а $[M-C_4H_7]^+$, что соответствует отрыву бутенильного радикала. Для соединений 8а-с распад молекулярного иона протекает без образования ароматической системы, поэтому пик $[M-CH_3]^+$ не является максимальным:



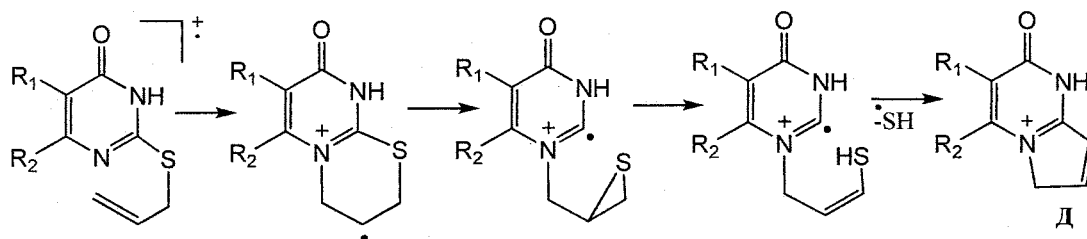
Практически для всех исследуемых соединений имеется пик, соответствующий $[M-SH]^+$. В масс-спектрах этилсульфидов 2а-d пик $[M-SH]^+$ является максимальным, что, на наш взгляд, обусловлено фрагментацией, протекающей по следующей схеме:



Для соединений 8а-с образование пика $[M-SH]^+$ происходит, по-видимому, по следующей схеме с образованием пиридопиримидиновой системы (Г):



Наличие пика $[M-SH]^+$ также характерно и для аллильных производных 5а-с, е, 6а-д, 7а-с, образование которого обусловлено циклизацией с образованием катиона пирролопиримидиния (Д):



Соединения с бензильной группой при электронной ионизации образуют устойчивую тропиловую структуру [3], что и наблюдается в масс-спектрах бензильных производных 2-тиоурацилов (3b, c).

В масс-спектрах бензильных 3b, c и стирильных 4а, е производных имеется пик с m/z 77, который является фенил-катионом, а в аллильных производных 5а-с, е, 6а-с, 7а-с, 8а-с пик с m/z 41, соответствующий аллил-катиону.

Таблица

Результаты масс-спектров S-производных 2-тиоурацилов

Соединение	Масс-спектр									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1a C ₆ H ₈ N ₂ OS	m/z	156	141	123	109	95	47	-	-	
	[M]	[M-CH ₃] ⁺	[M-SH] ⁺	[M-SCH ₃] ⁺	[C ₄ H ₃ N ₂ O] ⁺	[SCH ₃] ⁺	-	-		
1b C ₆ H ₅ N ₂ OSF ₃	m/z	210	191	177	163	141	95	47	69	
	[M]	[M-F] ⁺	[M-SH] ⁺	[M-SCH ₃] ⁺	[M-CF ₃] ⁺	[C ₄ H ₃ N ₂ O] ⁺	[SCH ₃] ⁺	[CF ₃] ⁺		
1c C ₈ H ₁₂ N ₂ OS	m/z	184	169	151	137	95	47	-	-	
	[M]	[M-CH ₃] ⁺	[M-SH] ⁺	[M-SCH ₃] ⁺	[C ₄ H ₃ N ₂ O] ⁺	[SCH ₃] ⁺	-	-		
2a C ₇ H ₁₀ N ₂ OS	m/z	170	155	142	137	109	95	61	-	
	[M]	[M-CH ₃] ⁺	[M-C ₂ H ₄] ⁺	[M-SH] ⁺	[M-SC ₂ H ₅] ⁺	[C ₄ H ₃ N ₂ O] ⁺	[SC ₂ H ₅] ⁺	-		
2b C ₇ H ₇ N ₂ OSF ₃	m/z	224	209	196	191	163	95	61	69	
	[M]	[M-CH ₃] ⁺	[M-C ₂ H ₄] ⁺	[M-SH] ⁺	[M-SC ₂ H ₅] ⁺	[C ₄ H ₃ N ₂ O] ⁺	[SC ₂ H ₅] ⁺	[CF ₃] ⁺		
2c C ₉ H ₁₄ N ₂ OS	m/z	198	183	170	165	137	95	61	-	
	[M]	[M-CH ₃] ⁺	[M-C ₂ H ₄] ⁺	[M-SH] ⁺	[M-SC ₂ H ₅] ⁺	[C ₄ H ₃ N ₂ O] ⁺	[SC ₂ H ₅] ⁺	-		
2d C ₆ H ₉ N ₃ OS	m/z	171	156	143	138	110	95	61	-	
	[M]	[M-CH ₃] ⁺	[M-C ₂ H ₄] ⁺	[M-SH] ⁺	[M-SC ₂ H ₅] ⁺	[C ₄ H ₃ N ₂ O] ⁺	[SC ₂ H ₅] ⁺	-		
	$I, \%$	100	22	17	60	56	18	8	-	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3b C ₁₂ H ₉ N ₂ OSF ₃	m/z	286	267	253	209	163	91	77	—
	I, %	44	4	20	3	3	100	20	—
3c C ₁₄ H ₁₆ N ₂ OS	m/z	260	245	227	183	138	91	—	—
	I, %	50	4	30	4	8	100	—	—
4a C ₁₃ H ₁₂ N ₂ OS	m/z	244	109	165	135	140	109	103	77
	I, %	56	3	78	10	100	11	12	13
4e C ₁₂ H ₉ N ₂ OS	m/z	230	197	153	135	128	103	95	77
	I, %	91	4	100	60	98	30	62	22
5a C ₈ H ₁₀ N ₂ OS	m/z	182	167	149	109	95	41	—	—
	I, %	37	100	57	22	4	25	—	—
5b C ₈ H ₇ N ₂ OSF ₃	m/z	236	221	203	163	69	41	—	—
	I, %	19	100	57	24	27	39	—	—
5c C ₁₀ H ₁₄ N ₂ OS	m/z	210	195	177	137	95	41	—	—
	I, %	44	100	54	15	16	41	—	—
5e C ₇ H ₈ N ₂ OS	m/z	168	153	135	95	95	41	—	—
	I, %	16	100	6	28	5	10	—	—
6a C ₉ H ₁₂ N ₂ OS	m/z	196	181	163	155	109	55	41	—
	I, %	15	100	57	8	15	10	9	—
6b C ₉ H ₉ N ₂ OSF ₃	m/z	250	235	217	—	163	55	41	69
	I, %	13	50	100	—	18	27	2	2
6c C ₁₁ H ₁₆ N ₂ OS	m/z	224	209	217	183	137	55	41	—
	I, %	26	100	76	11	8	21	14	—
6d C ₈ H ₁₁ N ₃ OS	m/z	197	182	164	156	110	55	41	—
	I, %	34	100	62	6	34	15	8	—
7a C ₈ H ₉ N ₂ OSCl	m/z	216	181	148	109	77	41	—	—
	I, %	22	100	45	20	15	10	—	—
7b C ₈ H ₆ N ₂ OSClF ₃	m/z	270	234	201	109	77	41	—	—
	I, %	17	100	37	10	67	34	—	—
7c C ₁₀ H ₁₂ N ₂ OSCl	m/z	244	209	176	110	77	41	—	—
	I, %	26	100	57	8	26	17	—	—
8a C ₉ H ₁₂ N ₂ OS	m/z	196	181	163	142	109	95	55	41
	I, %	15	10	20	100	19	16	15	13
8b C ₉ H ₉ N ₂ OSF ₃	m/z	250	—	217	196	163	95	55	41
	I, %	4	—	12	100	34	4	17	13
8c C ₁₁ H ₁₆ N ₂ OS	m/z	224	209	191	169	137	95	55	—
	I, %	14	7	10	100	6	4	26	—

Примечание. I – интенсивность относительно максимального пика; All – CH₂=CH–CH₂; St – C₆H₅–CH=CH–.

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на хроматомасс-спектрометре ГХ/МС-ЭВМ фирмы Agilent Technologies, газовый хроматограф 6890N, масс-селективный детектор 5975. Синтез соединений 4е и 5а-с, 6 а-d, 7а-с описаны в работах [1, 4-6].

Общая методика алкилирования 6-метил-, 6-амино-, 6-метил-5-этил-2-тиоурацилов

К раствору 2 ммоль натриевой соли 2-тиоурацила или 6-метил-, 6-амино-, 6-метил-5-этил-2-тиоурацилов, 2 ммоль NaOH в 5 мл воды прибавляют 20 мг тетрабутиламмоний бромида или несколько капель диметилсульфоксида, 2 ммоль галогеналкена (диметилсульфат, иодистый этил, хлористый бензил, 3-бромпропен или бромистый бутенил) и перемешивают на магнитной мешалке 2 ч. Реакционную смесь нейтрализуют уксусной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из гексана.

2-Метилтио-6-метил-4(3H)-пиримидинон (1а). Выход 0,240 г (77 %), т. пл. 210 °С, $R_f=0,60$.

2-Метилтио-6-метил-5-этил-4(3H)-пиримидинон (1с). Выход 0,295 г (80 %), т. пл. 197 °С, $R_f=0,59$.

2-Этилтио-6-метил-4(3H)-пиримидинон (2а). Выход 0,245 г (72 %), т. пл. 284 °С.

2-Этилтио-6-метил-5-этил-4(3H)-пиримидинон (2с). Выход 0,297 г (75 %), т. пл. 225 °С, $R_f=0,92$.

2-Этилтио-6-амино-4(3H)-пиримидинон (2d). Выход 0,230 г (67 %), т. пл. 198 °С, $R_f=0,06$.

2-Бензилтио-6-метил-5-этил-4(3H)-пиримидинон (3с). Выход 0,338 г (65 %), т.пл. 135 °С.

2-Стирилтио-6-метил-4(3H)-пиримидинон (4а). Выход 0,278 г (57 %), т. пл. 176 °С, $R_f=0,21$.

2-Аллилтио-4(3H)-пиримидинон (5е). Выход 0,225 г (67 %), т. пл. 117 °С, $R_f=0,60$.

2-Бутенилтио-6-метил-4(3H)-пиримидинон (8а). Выход 0,215 г (55 %), т. пл. 178 °С, $R_f=0,32$.

2-Бутенилтио-6-метил-5-этил-4(3H)-пиримидинон (8с). Выход 0,210 г (47 %), т. пл. 80 °С, $R_f=0,77$.

Общая методика алкилирования 6-трифторметил-2-тиоурацилов

К раствору 1 ммоль натриевой соли 6-трифторметил-2-тиоурацила в 5 мл диметилформамида добавляют 1 ммоль галогеналкена и перемешивают на магнитной мешалке 2 ч. К реакционной смеси прибавляют 30 мл воды и отфильтровывают выпавший белый осадок.

2-Метилтио-6-трифторметил-4(3H)-пиримидинон (1b). Выход 0,231 г (55 %), т. пл. 120 °С, $R_f=0,42$.

2-Этилтио-6-трифторметил-4(3H)-пиримидинон (2b). Выход 0,260 г (58 %), т. пл. 145 °С, $R_f=0,47$.

2-Бензилтио-6-трифторметил-4(3H)-пиримидинон (3b). Выход 0,429 г (75 %), т. пл. 100 °С, $R_f=0,39$.

2-Бутенилтио-6-трифторметил-4(3H)-пиримидинон (8b). Выход 0,320 г (64 %), т. пл. 95 °С, $R_f=0,23$.

Заключение

Изучено поведение при электронной ионизации 2-метилтио-, 2-этилтио-, 2-бензилтио-, 2-стирилтио-, 2-аллилтио-, 2-металлилтио-, 2-(3-хлораллил)тио- и 2-бутенилтио-4(3H)-пиримидинов. В масс-спектрах 2-алкил- и 2-аллилтио-6-метил- и 6-метил-5-этил-4(3H)-пиримидинов максимальным является пик $[M-CH_3]^+$ что обусловлено образованием ароматического катиона 2-алкилтио-4-гидрокси-7-метил-1,3-дiazепиния в случае 2-алкилтио-6-метил-5-этил-4(3H)-пиримидинов, а в случае S-аллильных производных 2-тиоурацилов за исключением S-хлораллильных производных – образованием 7-оксотиазоло[3,2-a]пиримидиниевой системы. Найдено, что наличие пика $[M-SH]^+$ в масс-спектрах обусловлено образованием систем: пиридопиримидиния для бутенилсульфидов 8 а-с и пирролопиримидиния для аллилсульфидов 5а-е, 6а-d и 7а-с. При электронной ионизации и фрагментации S-производных 2-тиоурацилов образуется катион 4-пиримидинон.

Литература

1. Масс-спектрометрия органических соединений / под ред. Н.С. Вульфсона, В.Г. Заикина, А.И. Микой. – М.: Химия, 1986. – 311 с.

2. Масс-спектрометрия в органической химии / под ред. А.Т. Лебедева. – М.: Бином Лаборатория знаний, 2003. – 496 с.

3. Сливка, Н.Ю. Галогенциклизация замещенных 2-(алкенилтио)пиримидин-6-онов / Н.Ю. Сливка, Ю.И. Геваза, В.И. Станинец // Химия гетероциклических соединений. – 2004. – № 5. – С. 776–783.

4. Фролова, Т.В. Синтез и исследование S-аллильных производных 2-тиоурацилов / Т.В. Фролова, Д.Г. Ким, П.А. Слепухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2010. – Вып. 3. – № 11. – С 9–15.

5. Ким, Д.Г. Синтез и свойства 2-стирилтио-6(1H)-пиримидинонов / Д.Г. Ким, В.И. Шмыгарев // Журнал органической химии. – 1997. – Т. 33. – Вып. 9. – С. 1416–1418.

6. Ким, Д.Г. Иодциклизация 2-аллилтио-4(3H)-пиримидинов / Д.Г. Ким, В.И. Шмыгарев // Химия гетероциклических соединений. – 1995. – № 2. – С. 211–213.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «УМНИК».

Поступила в редакцию 13 сентября 2010 г.

RESEARCH OF 2-THIOURACILE S-DERIVATIVES BY MEANS OF MASS SPECTROMETRIC

Analysis and interpretation of mass spectrums of 2-thiouracile S-derivatives were carried out by means of mass spectrometric. Regularity of molecules fragmentation was found.

Keywords: 2-alkil- and alkenylthio-4(3H)-pyrimidinones, mass spectrometric.

Frolova Tatyana Vladimirovna – Lecturer, Postgraduate Student of Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Фролова Татьяна Владимировна – преподаватель, соискатель кафедры органической химии, химический факультет, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: chemitash@mail.ru

Anychin Alexandr Anatolevich – Expert of criminalistics laboratory, Police department of Chelyabinsk region. 34, st. Elkina, Chelyabinsk, 454080.

Анучин Александр Анатольевич – эксперт экспертно-криминалистического центра ГУВД по Челябинской области. 454080, г. Челябинск, ул. Елькина, 34.

E-mail: екс74@mail.ru

Bahteeva Evgeniya Igorevna – Student of Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Бахтеева Евгения Игоревна – студентка химического факультета, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: Evgesheck@mail.ru

Kim Dmitriy Gymnanovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, химический факультет, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: kim_dg48@mail.ru

Аналитическая химия

УДК 543.08+543.422.7

НЕКОЛИЧЕСТВЕННОЕ ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ КАК ИСТОЧНИК ПОГРЕШНОСТЕЙ В ТИТРИМЕТРИИ

В.И. Голованов

Критически рассмотрены известные в литературе по аналитической химии характеристики неколичественного протекания реакции, которые называют «степенью протекания реакции». Установлена связь этих характеристик с широко используемым в химической термодинамике и кинетике критерием (степенью) завершенности химической реакции и его безразмерным аналогом – степенью глубины реакции. Показано, что различные характеристики протекания реакции строят на основе разных способов сравнения степеней глубины протекающих в одинаковых условиях обратимой реакции и гипотетической необратимой реакции той же стехиометрии. Показано, что характеристики неколичественного протекания реакции, взятые сами по себе, без указания на метод отыскания точки эквивалентности, не могут быть предикторами погрешности титриметрического анализа. Предложена нормализованная запись ЗДМ для обобщенной реакции, которая позволяет классифицировать реакции на основе теории подобия и облегчает анализ зависимостей критериев неполноты реакции от степени оттитрованности.

Ключевые слова: погрешности титриметрии, степень завершенности реакции, степень протекания реакции, степень глубины реакции, теория подобия.

Введение

Проблема возникновения погрешностей при титриметрии из-за неколичественного прохождения реакции, по-видимому, впервые была сформулирована в известной монографии Шарло (с дополнениями Ю.Ю. Лурье) [1, с. 263]. Там же встречаем термин «степень протекания реакции». Термин находим в подписях к рисункам на с. 265 и далее редко по тексту. Термином «степень протекания» авторы скорее обозначают понятие, а не физическую величину. Создается впечатление, что авторы приводят краткую форму термина, опуская важный для понимания терминологический элемент. А это противоречит современным терминологическим стандартам [2]. Можно думать, что полной формой термина должно быть словосочетание «степень неколичественного протекания реакции» или «степень количественного протекания реакции». Заметим, что современные терминологические стандарты указывают на то, что применение диаметрально противоположных терминов должно быть резко ограничено. Поэтому следует отдать предпочтение только одной из названных выше характеристик неполноты реакции. Содержание понятия «степень протекания реакции» в [1] раскрывают на рис. 139 и 142, а также в формулах на с. 263 и 264. Откуда становится ясно, что безразмерная величина $0 \leq \epsilon_x \leq 1$, как количественная мера неполноты реакции, имеет смысл степени неколичественного протекания реакции. Получены уравнения связи между ϵ_x и степенью оттитрованности для систем с одной химической реакцией, т. е. для простых симметричных реакций.

Термин «степень протекания реакции» получил распространение в работах по титриметрии последнего времени [3–6] и списках литературы к ним. Здесь также используют неполную форму термина, однако, уже в смысле количественного протекания. В [5] отмечают, что «термин «степень протекания реакции» в целом неоднозначен». Иначе, разные понятия или разные величины называют одинаково. Такое состояние вопроса нельзя считать удовлетворительным и оно требует разрешения. К сожалению, авторы названных работ не поясняют происхождение термина.

Как будет показано в дальнейшем, авторы [3, 4] вкладывают в термин «степень протекания» смысл, диаметрально противоположный [1]. По определению [3, 4] размер степени протекания ре-

акции «показывает, какая часть анализируемого вещества вступила в реакцию в точке эквивалентности». Если в [1] исследуется влияние неколичественного протекания простых реакций на погрешность анализа, то в [3, 4] этот подход распространен на случай сложных реакций титрования.

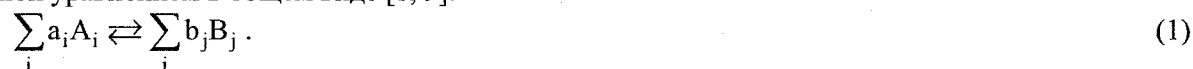
В [6] дано новое, отличное от [1–4], определение степени протекания реакции: «...степень протекания реакции – отношение реального уменьшения концентрации А [титруемого вещества] за счет взаимодействия с титрантом (ΔA) к максимально возможному при данном f [степени оттитрованности] значению ΔA , достигаемому при $K \rightarrow \infty$ [константе реакции титрования]: $\tau = \Delta A / \Delta A_{\max}$ ». Исследованы зависимости τ от f для случая простой реакции титрования с произвольной стехиометрией.

Несмотря на различия между [1–4] и [6] в выборе характеристик неполноты протекания реакции, общим у двух этих подходов является то, что количественное описание протекания реальной аналитической реакции строят на её сравнении с прохождением идеальной, с точки зрения точности титриметрического анализа, гипотетической необратимой реакции той же стехиометрии. Общие черты имеют также уравнения связи критериев количественного прохождения аналитической реакции со степенью оттитрованности. И в том и другом случае приходят к записям нормализованных уравнений закона действующих масс (ЗДМ). В этих записях можно узнать объекты, изучаемые методами теории подобия [7].

Основной целью данного сообщения является выяснение общности и различий между названными подходами к проблеме теоретической оценки точности титриметрических методов анализа с использованием представлений о неколичественном протекании простых реакций. Анализ строится на основе общих принципов химической термодинамики и химической кинетики, а также с привлечением основных положений теории подобия.

Нормализованный закон действующих масс как основа для анализа функций неколичественного протекания реакции титрования

По нашему мнению, именно представление ЗДМ простой реакции в нормализованной форме [1, 6] является ключевым моментом при построении функций неколичественного (количественного) протекания реакции. Поэтому наш анализ начнем с нормализации ЗДМ для реакции, записанной уравнением в общем виде [8, 9]:



Анализ будем строить на основе метода Де Донде (Th. De Donder) [8, 10], который в настоящее время является общепринятым при описании стехиометрических и балансовых отношений компонентов систем с химической реакцией. Согласно принципу Де Донде, в системе с химической реакцией независимым является только один участник реакции, что позволяет ввести единственную переменную $\xi = -\Delta n_i / a_i = \Delta n_j / b_j$, которую рекомендовано называть степенью завершенности (законченности) реакции [11]. По предложению Земански (M.W. Zemansky) [12], нормированную по исходному количеству вещества того или иного реагента величину ξ / n_i^0 называют степенью глубины реакции. С другой стороны, известные исходные количества компонентов реакции можно выразить через мольные отношения и количество одного из реагентов, например компонента с $i = 1$: $n_i^0 = f_i n_1^0$; $n_j^0 = 0$. Полагаем, что продукты реакции B_j в исходном растворе отсутствуют. Это допущение не меняет сути конечных выводов, а только упрощает представление их результатов. Тогда для равновесных количеств вещества компонентов реакции справедливы выражения:

$$\begin{aligned} n_i &= n_i^0 (f_i - a_i \eta_1), \\ n_j &= n_i^0 b_j \eta_1, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\eta_1 = \xi / n_1^0$ – степень глубины реакции по выбранному ведущим компоненту.

Перейдем от количеств веществ к их концентрациям:

$$\begin{aligned} [A_i] &= c_i d^{-1} (f_i - a_i \eta_1) & [A_i] / c_i &= d^{-1} (f_i - a_i \eta_1) \\ [B_j] &= c_j d^{-1} b_j \eta_1 & [B_j] / c_j &= d^{-1} b_j \eta_1 \end{aligned}, \quad \text{или} \quad (3)$$

где $d = \sum V_i / V_1$ – коэффициент разведения раствора первого реагента при добавлении к нему всех прочих реагентов.

Подставим выражения (3) в уравнение ЗДМ для реакции (1) и приведем левую и правую части этого уравнения к безразмерному виду. Получаем уравнение ЗДМ в нормализованной форме

$$K_{\text{нд}} = K_{c_1} (\sum a_i - \sum b_j) \prod_j b_j^{-b_j} = d (\sum a_i - \sum b_j) \eta_1^{\sum b_j} \prod_i (f_i - a_i \eta_1)^{-a_i} \quad (4)$$

Исходя из теории подобия [7], выражение в левой части равенства (4) является критерием подобия, а переменные f_i , η_1 и d – это инварианты подобия. Критерий подобия $K_{\text{нд}}$, а также f_i и d – определяющие критерии, а переменная η_1 – неопределяющий критерий. Неопределяющий критерий глубины реакции можно вычислить, задавая численные значения определяющих критериев. Заметим так же, что выражение в левой части (4) является одночленом степени $p = \sum a_i - \sum b_j$. Поэтому обратимую реакцию при равновесии можно также как одностороннюю реакцию [9] характеризовать её порядком p . Несложно показать, что коэффициент разведения также является простой функцией от переменных f_i :

$$d = 1 + \sum_{i=2}^0 \frac{c_1^0}{c_i^0} f_i = 1 + \sum_{i=2} x_i f_i, \quad (5)$$

где c_1^0 и c_i^0 – концентрации смешиваемых растворов реагентов. Поэтому, в конечном счете, в уравнении (4) инвариантами подобия являются молярные отношения x_i , f_i и η_1 . Если все реагенты взяты в эквивалентных количествах, т. е. $f_i = a_i$, а $d = 1$, тогда

$$K_{\text{нд}} = \eta_{\text{ЭК}}^{\sum b_j} \prod_i a_i^{-a_i} (1 - \eta_{\text{ЭК}})^{-a_i} \quad (6)$$

Критерий подобия можно однозначно выражать через степень глубины реакции в отсутствие избытков реагентов (в точке эквивалентности), что в ряде случаев предпочтительнее [3], поскольку $0 \leq \eta_{\text{ЭК}} \leq 1$.

Применяя теорему Кирпичева–Гухмана [7] к нормализованному ЗДМ, можно заключить, что степень глубины реакции как функция f_i будет одной и той же для реакций одного порядка при фиксированном значении критерия подобия $K_{\text{нд}}$, а также постоянстве коэффициентов x_i . Эту функцию назовем функцией глубины реакции по компоненту A_1 . Очевидно, что для реакций одинаковой стехиометрии можно построить не один, а несколько взаимозависимых критериев подобия; для этого достаточно перенумеровать реагенты в уравнении реакции.

Можно видеть, что (4) в сочетании с (3) позволяет рассчитать нормализованные по c_1 распределительные диаграммы, аналогичные [13]. Нормализованные кривые титрования будут частными случаями таких диаграмм. Отметим, что принципы подобия используют при изучении комплексообразования по способу подбора и совмещения кривой [14]. Перспективность применения нормализованных уравнений ЗДМ для реакций экстракции показана В.И. Кузьминым [15].

Уравнения (2)–(6) при количественном описании кривых титрования существенно упрощаются. Порядок реакции понижается, поскольку, как правило, концентрации всех вспомогательных реагентов поддерживают на постоянном уровне и не включают в уравнение реакции, полагая их компонентами фона. Концентрации фоновых веществ в степенях соответствующих стехиометрических коэффициентов входят в значение условной константы равновесия в качестве множителей. В уравнении реакции оставляют только два реагента: титруемое вещество A_1 и титрант A_2 . При этом (4)–(6) принимают вид:

$$K_{\text{нд}} = d (\sum a_i - \sum b_j) \eta_1^{\sum b_j} (1 - a_1 \eta_1)^{-a_1} (f - a_2 \eta_1)^{-a_2}, \quad (7)$$

$$d = 1 + \frac{c_1^0}{c_2^0} f, \quad (8)$$

$$K_{\text{нд}} = a_1^{-a_1} a_2^{-a_2} \eta_{\text{ЭК}}^{\sum b_j} (1 - \eta_{\text{ЭК}})^{-(a_1 + a_2)}, \quad (9)$$

где f – степень оттитрованности.

Взаимосвязь между различными характеристиками неколичественного протекания реакции титрования

Используя принцип Де Донде, можно сравнивать реакции по степеням их завершенности ξ (или по степеням глубины η) при одинаковых граничных условиях. На это важное обстоятельство

Аналитическая химия

во ранее, по-видимому, не было обращено внимание. В теоретическом плане полезно сравнивать функцию глубины конкретной реакции с аналогичной функцией для гипотетической реакции. Причем вид функции для гипотетической реакции с очевидностью известен. И в испытуемой, и в стандартной реакции участвуют одни и те же вещества в тех же количествах, но условия осуществления реакций таковы, что первая протекает неколичественно, а вторая количественно (имеет предельную глубину η_{\max}). Обе реакции рассматривают в условиях равновесия системы. Очевидно, что испытуемая реакция – это обратимая реакция, а стандартная, как предельный случай, абсолютно необратима. Придадим этим рассуждениям количественное выражение, записав соотношения:

$$\varepsilon_x = \eta_{\max} - \eta, \quad (10)$$

$$\tau = \eta / \eta_{\max}, \quad (11)$$

$$\varepsilon = \left| (\eta - \eta_{\max}) / \eta_{\max} \right| = 1 - \eta / \eta_{\max} = 1 - \tau. \quad (12)$$

Здесь мы фактически исчерпали все возможные способы сравнения значений глубины обратимой и необратимой реакций. Правая часть уравнения (10) является определением степени неполноты протекания реакции, введенным в [1], но другим способом. Уравнение (11), по сути, не отличается от определения степени количественного протекания реакции в [6]. Однако наше определение обладает большей общностью и не требует привлечения других вспомогательных переменных, которые используют в [6]. Исходя из логического обоснования τ (11), эту функцию правильнее называть степенью необратимости реакции, а $\varepsilon = 1 - \tau$ – степенью обратимости реакции. Важно заметить, что разные измерители неколичественного (количественного) протекания реакции однозначно выражаются друг через друга.

Для необратимой реакции степень глубины как функцию от f легко найти из уравнений (3):

$$\eta_{\max} = a_2^{-1}f \text{ при } f \leq 1 \text{ и } \eta_{\max} = a_1^{-1} \text{ при } f \geq 1. \quad (13)$$

Нормализованные уравнения кривых титрования в случае необратимой реакции имеют вид:

$$[A_1]/c_1 = 1 - \frac{a_1}{a_2}f \text{ при } f \leq 1 \text{ и } [A_1]/c_1 = 0 \text{ при } f \geq 1, \quad (14)$$

$$[A_2]/c_1 = 0 \text{ при } f \leq 1 \text{ и } [A_2]/c_1 = f - \frac{a_2}{a_1} \text{ при } f \geq 1, \quad (15)$$

$$[B_j]/c_1 = \frac{b_j}{a_2}f \text{ при } f \leq 1 \text{ и } [B_j]/c_1 = \frac{b_j}{a_1} \text{ при } f \geq 1. \quad (16)$$

Каждое из этих уравнений описывает кусочно-гладкую функцию с особой точкой при $f = a_2/a_1$. Уравнениям (10)–(12) также несложно придать конкретную форму с учетом выражений (13).

Продемонстрируем развитую здесь теорию на примере реакции титрования $A + B = C \downarrow$, рассмотренной в [1], при $d = 1$. Из уравнений (3), (4) и (6) имеем:

$$[A]/c_A = 1 - \eta_A \text{ и } [B]/c_A = f - \eta_A, \quad (17)$$

$$K_{\text{нд}} = Kc_A^2 = (1 - \eta_A)^{-1}(f - \eta_A)^{-1} = (1 - \eta_{\text{ЭК}})^{-2}. \quad (18)$$

Эти уравнения являются уравнениями линейных кривых титрования, записанных в параметрической форме. Каждую кривую удобнее представить одним нормализованным уравнением:

$$[A]/c_A = 1 - \eta_A = 1 - f + K_{\text{нд}}^{-1}(1 - \eta_A)^{-1}, \quad (19)$$

$$[B]/c_A = f - \eta_A = f - 1 + K_{\text{нд}}^{-1}(f - \eta_A)^{-1}. \quad (20)$$

Нормализованные уравнения кривых титрования в случае необратимости реакции имеют вид:

$$[A]/c_A = 1 - f \text{ при } f \leq 1 \text{ и } [A]/c_A = 0 \text{ при } f \geq 1, \quad (21)$$

$$[B]/c_A = 0 \text{ при } f \leq 1 \text{ и } [B]/c_A = f - 1 \text{ при } f \geq 1. \quad (22)$$

Каждое из этих уравнений является кусочно-гладкой функцией с особой точкой при $f = 1$. Из сравнения уравнений (19) и (20) с уравнениями (21) и (22) видим, что функцию ε_x , определенную (10), можно получить, вычитая из реальной кривой титрования гипотетическую кривую. Такое определение ε_x позволяет, в принципе, измерять степень неколичественного протекания не только простой, но и сложной реакции титрования.

Выражая в уравнении (18) η_A через η_{\max} и ε_x или через η_{\max} и τ , получаем уравнения, не отличающиеся, с точностью до обозначений, от уравнений в [1] и [6], соответственно:

$$Kc_A^2 = (1 - f + \varepsilon_x)^{-1} \varepsilon_x^{-1} \text{ при } f \leq 1; \quad Kc_A^2 = (f - 1 + \varepsilon_x)^{-1} \varepsilon_x^{-1} \text{ при } f \geq 1, \quad (23)$$

$$Kc_A^2 = (1 - f\tau)^{-1} (1 - \tau)^{-1} f^{-1} \text{ при } f \leq 1; \quad Kc_A^2 = (1 - \tau)^{-1} (f - \tau)^{-1} \text{ при } f \geq 1. \quad (24)$$

Исходя из определения (12) запишем также функцию:

$$Kc_A^2 = (1 - f + f\varepsilon)^{-1} (f\varepsilon)^{-1} \text{ при } f \leq 1; \quad Kc_A^2 = \varepsilon^{-1} (f - 1 + \varepsilon)^{-1} \text{ при } f \geq 1. \quad (25)$$

Из сравнения (23) и (25), а также из сопоставления (24) с (18) видим, что $\varepsilon_x = \varepsilon$ и $\tau = \eta$ при $f \geq 1$. При $f \leq 1$ эти характеристики реакции существенно различаются. Рис. 1 иллюстрирует отмеченные различия на примере двух, рассмотренных в [1] реакций.

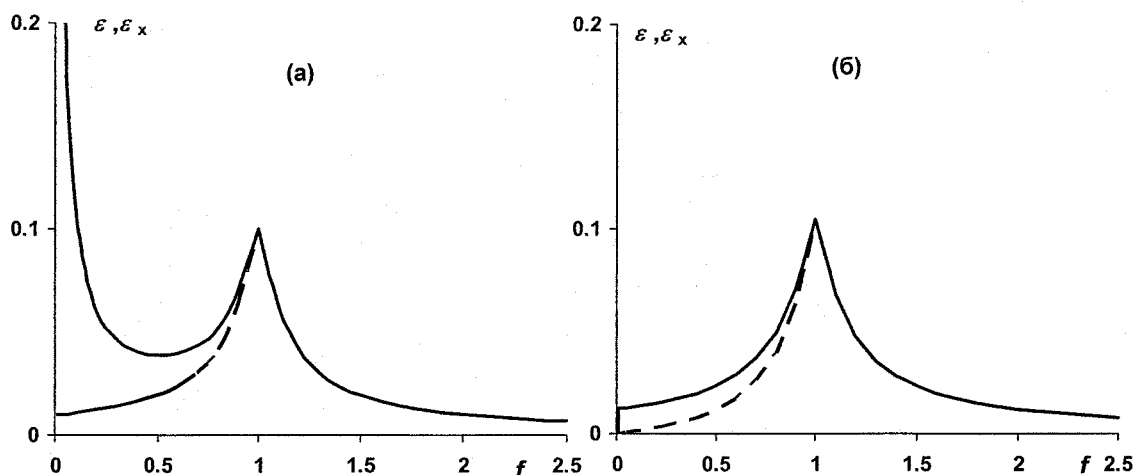


Рис. 1. Степень обратимости (сплошная линия) и степень неколичественного протекания реакции (пунктир) в зависимости от степени оттитрованности для реакций $A + B = C \downarrow$ (а) и $A + B = C$ (б) при $\eta_{\text{эк}} = 0,9$

Из рис. 1, б видим, что разница между реальной кривой и идеальной кривой титрования убывает с уменьшением f практически до нуля. Вместе с тем степень обратимости реакции хотя и убывает, но не столь стремительно. Для случая (рис. 1, а) степень обратимости даже увеличивается и при $f = 0,01$ реакция практически не протекает, поскольку $\varepsilon = 1$ ($\tau = 0$).

Этот результат легко объясняется известными представлениями о произведении растворимости. Этими же соображениями объясняется характер изменения ε_x при $f \leq 1$. Величина ε как показатель обратимости более чувствительна к дефициту титранта по сравнению с ε_x . С другой стороны, показатель ε_x , по-видимому, более полезен в практическом плане, поскольку лучше характеризует близость реальной кривой к идеально линейной кривой титрования. Возрастание показателей обратимости при приближении слева и справа к точке эквивалентности просто объяснить с точки зрения теории сдвига равновесий, например эффектом общего иона.

Легко убедиться, что особые точки на рис. 1 являются точками пересечения кривых титрования, которые описывают уравнения (19) и (20). Это положение иллюстрирует рис. 2. Из рис. 2 видим, что линейные кривые титрования разделяются в точке пересечения на ветви графика Грана (жирные линии) и функцию ε_x (нижние пунктирные ветви кривых), см. также уравнение (23). Уравнение двухстороннего нормализованного графика Грана записывается выражением

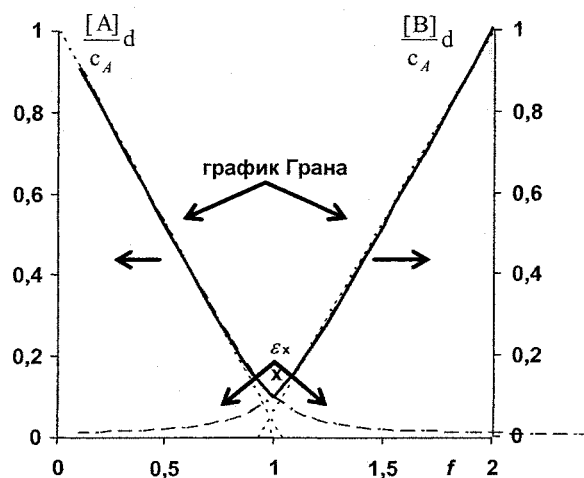


Рис. 2. Взаимосвязь между нормализованными кривыми титрования и функцией неколичественного протекания реакции $A + B = C \downarrow$ при $\eta_{\text{эк}} = 0,9$

$$\text{ant lg} \left(\frac{[A]}{c_A} \right) \cdot \frac{V_A + V_B}{V_A} \approx 1 - f \quad \text{при } f \leq 1; \quad \text{ant lg} \left(\frac{[B]}{c_A} \right) \cdot \frac{V_A + V_B}{V_A} \approx f - 1 \quad \text{при } f \geq 1. \quad (26)$$

Эта запись означает то, что функцию Грана (приведена слева от знака равенства) аппроксимируют идеальной кривой для полностью необратимой реакции. Очевидно, что распределительная диаграмма, взятая в целом, содержит больше информации о равновесии, чем ее части. Отсюда возникает вопрос о целесообразности вычислений только функций протекания реакции ϵ_x или τ по уравнениям (23) и (24). Неполноту реакции достаточно характеризует степень глубины реакции η_A , см. уравнения (19) и (20). Вместе с тем представления об обратимой и необратимой реакциях являются теоретическим обоснованием метода линейной аппроксимации реальных кривых титрования и позволяют детализировать участки этих кривых (см. рис. 2).

О прогнозировании погрешности с использованием показателей неколичественного протекания реакции титрования

В монографии [1] изложение теории возникновения погрешностей в титриметрии из-за неколичественного прохождения реакции построено не совсем удачно: так, что может создаться впечатление о независимости погрешности от способа установления точки конца титрования (т.к.т.). В качестве примера в [1] рассмотрено возникновение погрешности при аппроксимации кривой титрования прямой линией, проведенной через две точки. Именно для этого метода рассчитаны погрешности, которые приводят в табл. 34 на с. 263 [1]. В соответствии с методом [1] верхнюю ветвь нормализованной кривой титрования на рис. 3 приближаем прямой, проведенной через показанные на графике точки. С использованием уравнения прямой через две точки или из подобия треугольников выразим погрешность определения $\delta = f - 1$ через измерители неполноты реакции

$$\delta = \frac{f^* - \eta^*}{\eta^*} = \frac{\epsilon_x^*}{f^* - \epsilon_x^*} = \frac{1 - \tau^*}{\tau^*}. \quad (27)$$

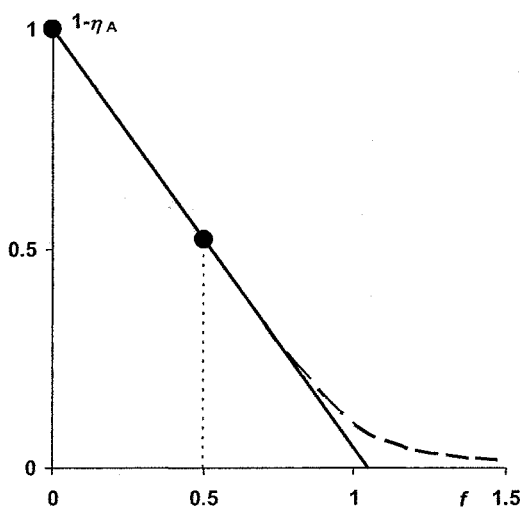


Рис. 3. Отыскание погрешности при аппроксимации кривой титрования для реакции $A + B = C \downarrow$ прямой, проведенной через две точки. $\eta_{эк} = 0,9$

Очевидно, что для оценки погрешности можно обойтись без переменных ϵ_x и τ . Достаточно знать координаты узловых точек (0,1) и $(f^*, 1-\eta^*)$ на нормализованной кривой титрования. Заметим, что, применяя глазомерный метод установления т.к.т. по инструментальным кривым титрования, реперные точки для аппроксимации выбирают, анализируя форму кривой в целом. Поэтому наверняка не будет выбрана в качестве узловой точка при $f \geq 1$, если получена подобная рис. 3 кривая титрования. Вычисление погрешности для таких случаев, как это делают в [1, 5], вряд ли оправдано.

Кривые, приведенные на рис. 2 и 4, являются еще одной иллюстрацией тезиса о том, что характеристики неколичественного протекания реакции, взятые сами по себе, без указания на метод отыскания т.к.т., мало что говорят о погрешности анализа. Если точку эквивалентности находят по двум точкам на одностороннем графике Грана (см. рис. 2) тогда как для данного примера, возможно либо завышение результата анализа на $\delta = 4\%$ (левый график), либо его занижение на $\delta = -4\%$ (правый график). При использовании двухстороннего графика погрешность анализа не выйдет за пределы $-4\% \leq \delta \leq 4\%$. При использовании метода скачка на логарифмической кривой титрования для отыскания т.к.т. (рис. 4), характер погрешностей такой же, как для двухстороннего графика Грана.

Нормализованную логарифмическую кривую титрования получим из уравнения (19) после логарифмирования его аргументов:

$$10^{\lg(1-\eta_A)} = 1 - f + 10^{-\lg(1-\eta_A) - \lg K_{нд}}. \quad (28)$$

Погрешности анализа находятся в пределах:

$$-10^{\lg(1-\varepsilon_x)} \leq f - 1 \leq 10^{-\lg(1-\varepsilon_x) - \lg K_{нд}} \quad (29)$$

Видим, что ни ε_x , ни τ не входят, непосредственно, в уравнение (29). Выполненный здесь анализ погрешностей не отличается от приведенного в [16], где термин «степень протекания реакции» не используют. Вместе с тем логическим обоснованием метода скачка являются представления о разрывной функции. Функция с разрывом получается из уравнения (21) после его логарифмирования.

Исходя из метода подобия, полученные выше результаты по прогнозированию влияния неколичественного протекания реакции $A + B = C \downarrow$ на погрешности анализа, обладают высокой степенью общности и их можно переносить на подобные объекты. Например, одинаковыми будут индексы крутизны, величины скачков и некоторые другие характеристики подобных кривых титрования (рис. 4) для веществ с перечисленными ниже константами и концентрациями:

pK_s	10	12	14	16
$\lg c$	-1	-2	-3	-4

Многие, но далеко не все, реакции титрования относятся к рассмотренным здесь простым реакциям. Некоторые сложные реакции, такие как реакции комплексонометрического титрования, можно свести к простым, задавая на постоянном уровне pH раствора. Тогда как титрование слабой кислоты – это сложная, несводимая к простой, реакция. Титрование смесей веществ также можно считать сложной реакцией. Развитый здесь и в работах [1–6] подход вряд ли, в общем случае, применим к сложным реакциям, из-за неоднозначности и трудности выбора стандартной односторонней реакции.

Заключение

Предложена нормализованная запись ЗДМ для реакций титрования, которая позволяет классифицировать реакции с точки зрения теории подобия. Показано, что принцип Де Донде и связанное с ним понятие степени завершенности реакции можно использовать для сравнения завершенностей различных реакций и, прежде всего, завершенности гипотетически полностью необратимой и завершенности реальной обратимой реакций титрования. Выведены уравнения, устанавливающие взаимозависимости между различными, известными в литературе, показателями неколичественного протекания реакции. Показано, что при прогнозировании погрешности титрования, возникающей из-за неколичественного протекания реакции, достаточно использовать только одну величину – степень завершенности реакции или её безразмерный аналог – степень глубины реакции.

Благодарности

Автор благодарит профессора В.И. Вершинина за полезную дискуссию.

Литература

1. Шарло, Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло; под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.; Л.: Химия, 1966. – Ч. 1. – 975 с.
2. Чертов, А.Г. Физические величины / А.Г.Чертов. – М.: Высшая Школа, 1990. – 335 с.
3. Титриметрические методы анализа неводных растворов / под ред. В.Д. Безуглого. – М.: Химия, 1986. – 384 с.
4. Худякова, Т.А. Кислотно-основные свойства электролитов и критерии их анализа / Т.А. Худякова, П.М. Арбатский. – М.: Химия, 1988. – 64 с.
5. Вершинин, В.И. Расчет степени протекания реакции в точке эквивалентности и использование подобных расчетов в титриметрическом анализе / В.И. Вершинин // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 11. – С. 1133–1139.

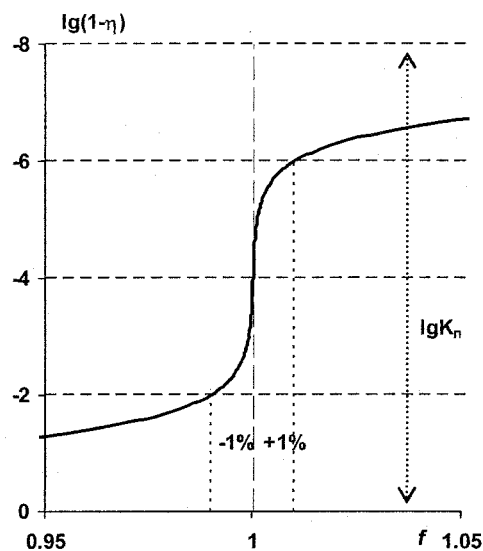


Рис. 4. Нормализованная логарифмическая кривая титрования для реакции $A + B = C \downarrow$ при $\lg K_{нд} = 8$

Аналитическая химия

6. Вершинин, В.И. Изменение степени протекания реакции в процессе титрования / В.И. Вершинин, Г.П. Кукин // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 2. – С. 125–134.
7. Батунер, Л.М. Математические методы в химической технике / Л.М. Батунер, М.Е. Позин. – Л.: М.: ГХИ, 1953. – 448 с.
8. Мюнстер, А. Химическая термодинамика / А. Мюнстер. – М.: Мир, 1971. – 295 с.
9. Эммануэль, Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эммануэль, Д.Г. Кнорре. – М.: Высшая школа, 1969. – 432 с.
10. Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дэфей. – Новосибирск: Наука, 1966. – 509 с.
11. Степин, Б.Д. Применение международной системы единиц физических величин в химии / Б.Д. Степин – М.: Высшая Школа, 1990. – 96 с.
12. Zemansky, M.W. Heat and Thermodynamics / M.W. Zemansky– 2-nd. – N-Y, 1943. – p. 325 (цитировано по [10]).
13. Батлер, Дж. Ионные равновесия / Дж. Батлер. – Л.: Химия, 1973. – 448 с.
14. Россотти, Ф. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах / Ф. Россотти, Х. Россотти. – М.: Мир, 1965. – 564 с.
15. Кузьмин, В.И. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук / В.П. Кузьмин. – Красноярск: ИХиХТ СО РАН, 2002. – 42 с.
16. Янсон, Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э.Ю. Янсон, Я.К. Путнинь. – М.: Высшая Школа, 1980. – 260 с.

Поступила в редакцию 27 января 2010 г.

NONQUANTITATIVE REACTION COURSE AS A SOURCE OF ERRORS IN TITRATION ANALYSIS

Characteristics of nonquantitative reaction course, called “degree course of reaction”, known in analytical chemistry literature, have been considered critically. Connection has been ascertained between these characteristics and the criterion (degree) of chemical reaction completeness, widely used in chemical thermodynamics and kinetics, as well as its dimensionless analogue – degree of reaction intensity. It has been shown that different characteristics of reaction course are formed on the basis of various comparison methods for degrees of intensity of a reversible reaction and a hypothetical irreversible reaction of the same stoichiometry in the same conditions. It has been shown that the characteristics of nonquantitative reaction course taken *per se*, without indication of the method used for finding equivalence point, cannot serve as predictors of errors in titration analysis. The normalized notation of the law of mass action for a generalized reaction has been suggested, which makes it possible to classify reactions on the basis of similarity theory and to facilitate analysis of relationship between criteria of reaction incompleteness and titration degree.

Keywords: titration errors, degree of reaction completeness, degree course of reaction, degree of reaction intensity, similarity theory.

Golovanov Vladimir Ivanovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Голованов Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Аналитической химии, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: vigchel@hotmail.ru

Физическая химия

УДК 544.35:678.744:539.3

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РАСТВОРАХ СОПОЛИМЕРОВ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

О.И. Кропачева, Е.С. Салмина

Построены фазовые диаграммы бинарных и тройных систем, содержащих сополимер БМА и МАК и диоксан. Полученные диаграммы характеризуются верхними критическими температурами растворения (ВКТР). Показано, что с увеличением содержания звеньев МАК происходит снижение критических концентраций бинарных и тройных систем. Для псевдобинарных систем, содержащих ПБМА, отмечена поверхностная активность одного полимера по отношению к другому.

Ключевые слова: сополимеры, бутилметакрилат, метакриловая кислота, фазовые переходы, совместимость.

Как известно, сополимеры дифильного строения являются эффективными стабилизаторами коллоидных дисперсий неорганических веществ [1]. Одним из факторов, обеспечивающих адсорбцию стабилизатора на твердой поверхности, является ухудшение термодинамического сродства растворителя по отношению к полимеру [2]. Поэтому для создания условий, в которых бы проявлялся стерический механизм стабилизации сополимерами, необходимо знание концентрационных и температурных границ, разграничивающих области гомогенного и гетерогенного состояния изучаемых систем. Для систем, содержащих растворитель, кривые фазового расслоения получают путем определения точек помутнения (осветления) при изменении температуры [3].

В данной работе представлены и обсуждаются результаты построения таких кривых для растворов сополимеров БМА и МАК в диоксане, имеющих одинаковые молекулярные массы (ММ), но различное содержание звеньев МАК, а также рассматривается влияние ММ сополимера и присутствия ПБМА на фазовые переходы.

Экспериментальная часть

Статистические сополимеры БМА и МАК с различным содержанием звеньев МАК получали радикальной сополимеризацией мономеров в массе при 60 °С с использованием в качестве инициатора дициклогексилпероксидкарбоната (0,3 % от массы смеси). Полученные сополимеры высаживали в гексан, многократно промывали горячей водой и ацетоном для удаления гомополимеров. Состав сополимеров определяли методом титрования карбоксильных групп раствором щелочи. Содержание звеньев МАК в сополимерах составило 30,6; 24,8; 20,3 и 13,4 мас. %.

Полученные сополимеры подвергали фракционированию методом дробного растворения с использованием четырехкомпонентных смесей ацетона, диоксана, гексана и тетрахлорметана. ММ выделенных фракций определяли методом гель-проникающей хроматографии на колонке со стирогелем с использованием в качестве стандарта фракционированного полистирола. Детектирование производили спектрофотометрическим методом при длине волны 274 нм. В работе использовали фракции сополимеров со средневесовой ММ в интервале 41 000–63 000 (табл. 1). ММ ПБМА, определенная вискозиметрическим методом, составила 118 000.

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики исследуемых сополимеров

Номер фракции	Содержание звеньев МАК, мас. %			
	13,4	20,3	24,8	30,6
6	56 000	55 000–56 000	–	51 000–56 000
7	56 000–59 000	–	51 000–52 000	56 000–59 000
9	59 000–65 000	–	–	61 000–65 000

Для построения фазовых диаграмм (диаграмм фазового расслоения) бинарных систем визуально определяли точки осветления (помутнения) системы, постепенно нагревая (охлаждая) растворы сополимера в диоксане со скоростями 0,1; 0,2 и 0,3 град/мин в диапазоне температур от 20 до 80 °С. Концентрацию сополимера в исходном растворе варьировали от 1 до 9 г/100 мл. В процессе определения температур фазовых переходов растворы сополимеров последовательно разбавляли (концентрировали) с шагом в 0,2–0,5 г/100 мл.

Процесс фазового разделения тройных систем наблюдали либо в изотермических условиях при 45 °С в результате принудительного изменения состава системы, либо в псевдобинарной системе при постоянной концентрации ПБМА. За координаты фигуративных точек на фазовых диаграммах принимали концентрации компонентов, при которых происходило устойчивое помутнение (осветление) раствора. Данный переход во всех случаях был обратимым.

Результаты и их обсуждение

Фазовые диаграммы для растворов выделенных фракций сополимеров строили с использованием экстраполированных к нулевой скорости нагрева значений температур фазового расслоения [4]. Полученные результаты обрабатывали в программе MS Excel. В изученном интервале концентраций (от 2 до 9 г/100 мл) фазовые диаграммы характеризуются, в основном, верхними значениями критических температур (ВКТР) (рис. 1, табл. 2).

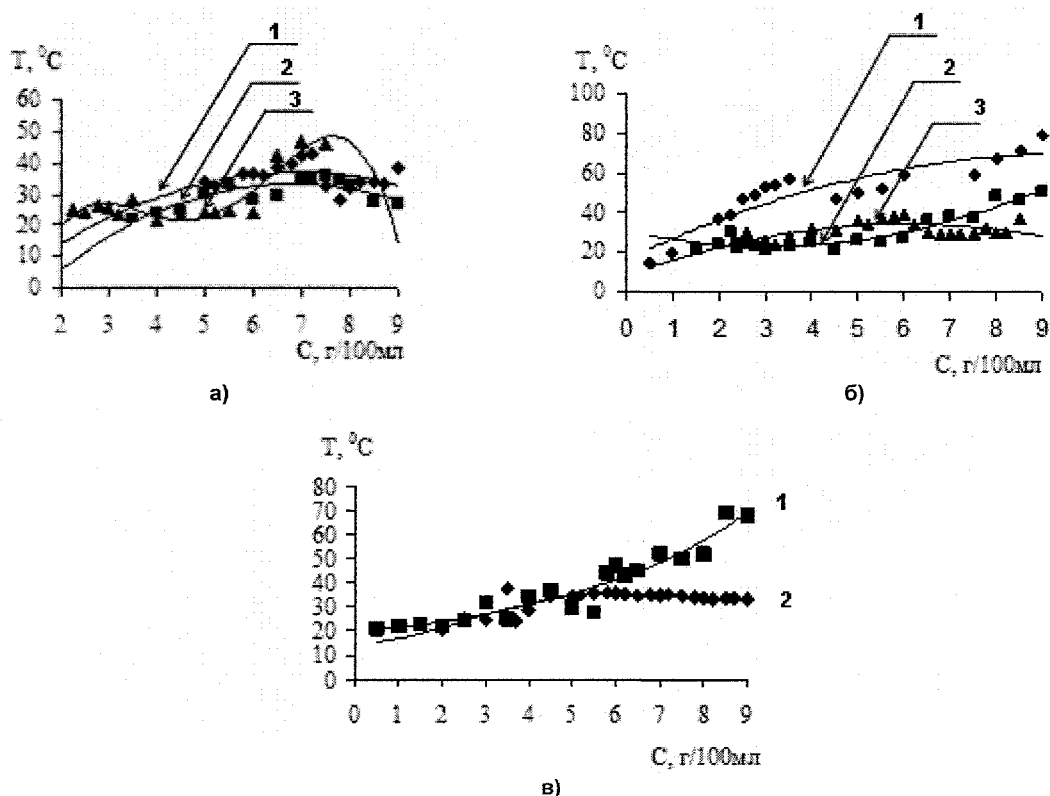


Рис. 1. Влияние содержания звеньев МАК на расслоение бинарной системы «сополимер – диоксан»: а – фракция 6: 1 – 13,4 %; 2 – 30,6 %; 3 – 20,3 %; б – фракция 7: 1 – 13,4 %; 2 – 20,3 %; 3 – 30,6 %; в – фракция 9: 1 – 13,4 %; 2 – 30,6 %

На диаграммах для сополимера с максимальным в изученном ряду содержанием звеньев МАК критические температуры практически не зависят от ММ, а критические концентрации снижаются с ростом ММ (рис. 2). Сополимеры с меньшим содержанием МАК проявляют известную для гомополимеров тенденцию к росту критических температур и снижению критических концентраций с увеличением ММ. Отличие их поведения от остальных сополимеров выражается и в аномальном характере фазовых диаграмм: их явной бимодальности для небольших по размерам молекул и резком снижении совместимости с диоксаном в области концентрированных растворов (см. рис. 1). Это свидетельствует об усилении меж- и внутримолекулярного взаимодействия при введении в ПБМА карбоксильных групп [5].

Таблица 2

Критические температуры и концентрации растворов статистических сополимеров БМА и МАК в диоксане

Содержание звеньев МАК, мас. %	ММ	ВКТР $\pm 1,0$, °C	$C_{\text{крит}}$, г/100 мл	R^2
30,6	56 000	36	7,0	0,8765
	58 000	37	5,8	0,6984
	61 000	36	5,8	0,8505
	63 500	36	5,8	0,7297
20,3	56 000	34	6,8	0,7347
24,8	56 000	38	>7,0	0,9147
13,4	56 000	28	2,0	0,8766
		55	8,4	
	58 000	70	8,5	0,8877
	63 500	>70	>9,0	0,9171

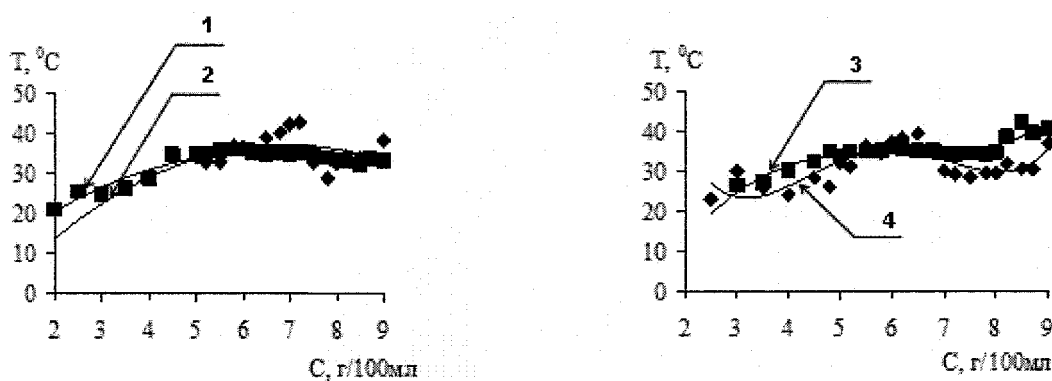


Рис. 2. Фазовые диаграммы расслоения растворов сополимеров с содержанием МАК 30,6 % и ММ: 1 – 56 000; 2 – 63 500; 3 – 58 000; 4 – 61 000

На это указывает и характер фазовых диаграмм в псевдобинарных системах, где концентрация ПБМА оставалась постоянной (1 и 2 г/100 мл) (рис. 3, 4). Введение более растворимого в диоксане ПБМА в разбавленных растворах, в основном, ухудшает совместимость сополимера с растворителем. Однако с увеличением концентрации ПБМА происходит снижение критических температур, особенно это заметно для сополимера с максимальной долей звеньев МАК. Бинодали в области концентрированных растворов для тройной смеси в этом случае лежат ниже, чем для бинарной, что свидетельствует о преобладании межмолекулярных взаимодействий сополимер – ПБМА и поверхностной активности одного из полимеров.

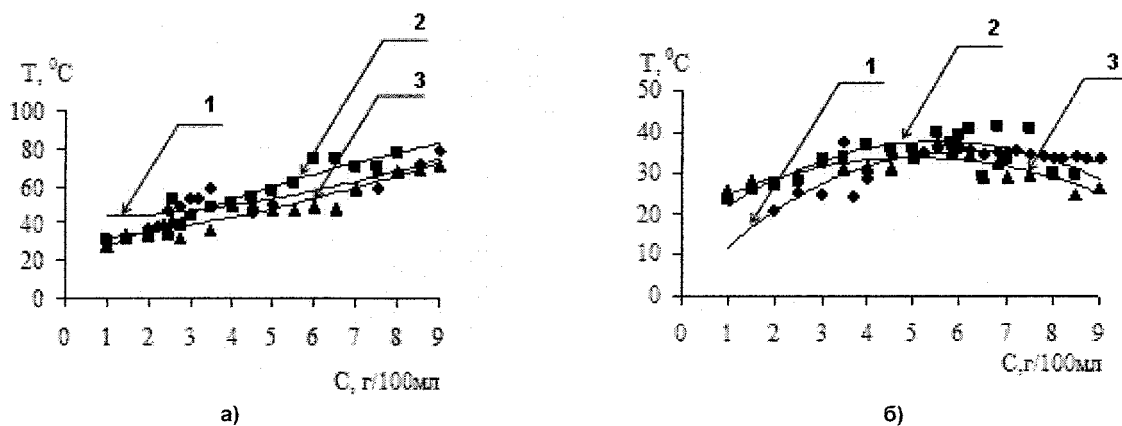


Рис. 3. Влияние концентрации ПБМА на фазовые диаграммы расслоения растворов сополимеров: 1 – 0 г/100 мл; 2 – 1 г/100 мл; 3 – 2 г/100 мл; а – сополимер с ММ 58 000 и содержанием МАК 13,4 %; б – сополимер с ММ 63 500 и содержанием МАК 30,6 %

Физическая химия

Отмеченные закономерности подтверждаются также фазовыми диаграммами тройных систем, полученных при температуре 45 °С (рис. 4).

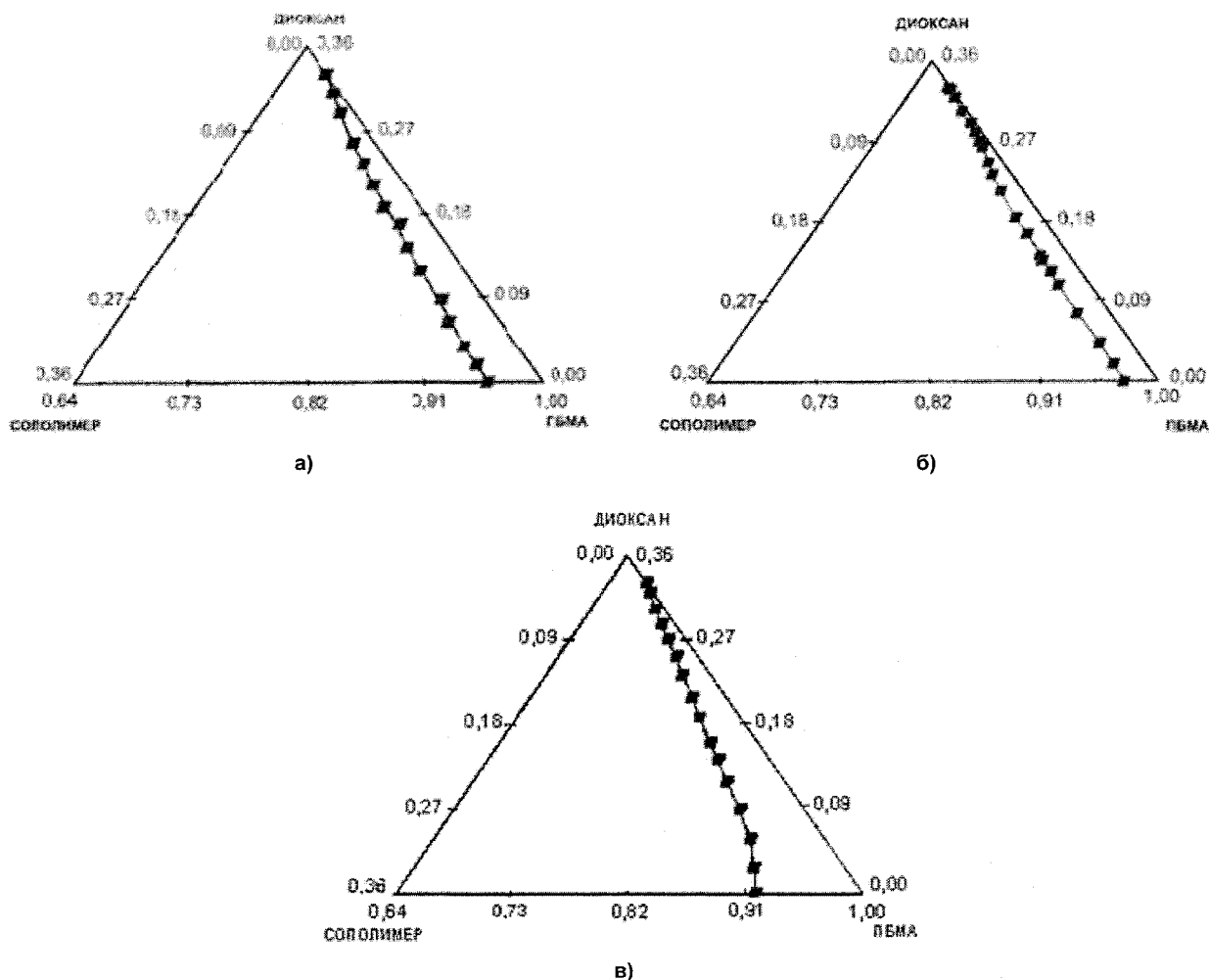


Рис. 4. Фазовые диаграммы системы «ПБМА – сополимер – диоксан»: а, б – содержание звеньев МАК 13,4 мас. %; в – содержание МАК 30,6 мас. %; ММ = 43 000 (а), 67 000 (б), 63 000 (в)

Выводы

1. Полученные диаграммы фазового расслоения растворов сополимеров в диоксане характеризуются верхними критическими температурами.
2. С увеличением содержания карбоксильных групп критические температуры и концентрации раствора сополимера в диоксане практически не меняются. С ростом ММ сополимера сужаются концентрационные границы его растворимости.
3. Область гомогенности системы «ПБМА – сополимер БМА и МАК – диоксан» аналогичным образом зависит только от ММ сополимера и не зависит от содержания звеньев МАК.
4. При увеличении концентрации ПБМА в концентрированных растворах сополимера отмечена поверхностная активность одного из полимеров по отношению к другому.

Литература

1. Неппер, Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами / Д. Неппер. – М.: Мир, 1986. – 188 с.
2. Адсорбция из растворов на поверхностях твёрдых тел / под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
3. Нестеров, А.Е. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров / А.Е. Нестеров, Ю.С. Липатов. – Киев: Наук. думка, 1987. – 379 с.

4. Чалых, А.Е. Диаграммы фазового состояния полимерных систем / А.Е. Чалых, В.К. Герасимов, Ю.М. Михайлов. – М.: Янус-К, 1998. – 216 с.

5. Нестеров, А.Е. Термодинамика растворов и смесей полимеров / А.Е. Нестеров, Ю.С. Липатов. – Киев: Наук. думка, 1984. – 300 с.

Поступила в редакцию 5 мая 2010 г.

PHASE TRANSITIONS IN SOLUTIONS OF COPOLYMERS OF BUTHYLMETHACRYLATE AND METHACRYLIC ACID

The phase diagrams of binary and ternary systems containing copolymer of BMA and methacrylic acid (MA) in dioxane have been drawn. The obtained diagrams are characterized by the upper critical solution temperatures (UCST). Values of critical concentrations decrease with the increasing of the content of MA units. For pseudobinary systems containing PBMA the effect of surface activity of one polymer to another has been obtained.

Keywords: copolymers, buthylmethacrylate, methacrylic acid, phase transitions, miscibility.

Kropacheva Olga Igorevna – PhD (Engineering), Associate Professor, Organic Chemistry Subdepartment, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Кропачева Ольга Игоревна – кандидат технических наук, доцент, кафедра органической химии, ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет». 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

Salmina Elena Sergeevna – Post-Graduate Student, Assistant of the Organic Chemistry Subdepartment, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Салмина Елена Сергеевна – аспирант, сотрудник, кафедра органической химии, ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет». 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: koi@csu.ru

ДИМЕРНЫЙ ПОДХОД В ОПИСАНИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛАХ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Е.В. Барташевич, Е.А. Шманина

Выполнено теоретическое исследование межмолекулярных взаимодействий с участием атомов фтора для полифторированных диазафлуоренов, енаминоиноинданов и енаминоиноинденов, образующих молекулярные кристаллы. Произведена оценка энергий межмолекулярных взаимодействий димеров, представляющих собой пары соседних в кристалле молекул. Выполнено сопоставление энергий взаимодействий в димере с квантово-топологическими характеристиками электронной плотности (ЭП) в критических точках связей, отвечающих межмолекулярным взаимодействиям, преимущественно для F...F, F...H и O...H контактов.

Ключевые слова: полифторированные ароматические соединения, молекулярные кристаллы, межмолекулярные взаимодействия, квантово-топологический анализ электронной плотности, теория AIM.

Введение

Соединения фтора всегда представляли интерес, как для фундаментальной науки, так и для реализации ее прикладных аспектов. В области фторорганических соединений интенсивное развитие получила химия фтораренов. Актуальность исследований этих соединений базируется на уникальной возможности применения полифтораренов в качестве ключевых «строительных блоков» в фармацевтике – антибиотики, противораковые препараты, при создании жидких кристаллов и функционально обогащенных полимеров. Перспективными они остаются в дизайне и синтезе молекулярных проводников и магнетиков, инженерии кристаллов с заданными свойствами. В связи с разработкой новых органических материалов и высокоэффективных лекарств, стали популярными работы, связанные с заменой атомов H на атомы F [1]. Атомы фтора могут имитировать атомы водорода в живом организме. Вследствие этого многие частично фторированные органические соединения обладают физиологической активностью. Так, гексафторбензол исследован как ингаляционный анестетик в ветеринарии; фторбензол и дифторбензол, полициклические фторароматические соединения – полупродукты в синтезе фармацевтических и пестицидных препаратов, 5-фторурацил используется в химиотерапии рака [2].

Кроме того, интерес к перфторированным ароматическим соединениям обусловлен нетривиальными особенностями их электронной структуры, богатством структурных типов. Расположение молекул в кристаллах определяется межмолекулярными взаимодействиями. Наиболее распространенными являются кристаллические мотивы, образованные за счет водородных связей. Как известно, введение атома фтора часто резко изменяет свойства органических соединений. Это обусловлено высокой электроотрицательностью, малым размером атома фтора. Связь C–F характеризуется малым межатомным расстоянием, энергия связи превышает энергию связей C–H и C–Cl [3].

Исследования строения фторированных и перфторированных органических соединений продемонстрировали возможность образования новых мотивов, связанных с формированием F...F взаимодействий в кристаллах. В ряде работ отмечалось, что для веществ, имеющих два и более атома фтора в молекуле, оказывается возможным формирование даже F-агрегатов [4]. Подобные данные являются результатом подробного изучения строения и принципов упаковки полифторированных молекул в кристаллах. Они находятся в противовесе с устоявшимся мнением, что фтор не образует коротких межмолекулярных расстояний F...F. Обсуждение характеристик контактов в кристаллах фторарильных соединений, например, в работе [5] не дают однозначного ответа на вопрос, как должны соотноситься кристаллохимические радиусы F и H, исходя из характеристик

контактов С–Н...Н и С–Н...F. Таким образом, проблема интерпретации данных о сильных и слабых взаимодействиях с участием фтора на сегодняшний день остается актуальной.

Целью нашего теоретического исследования явилось описание межмолекулярных взаимодействий с участием фтора на примере представленного ряда соединений с помощью димерного подхода. Димерный подход подразумевает рассмотрение всех пар соседних молекул в кристалле. Это удобная структурная единица, позволяющая перечислить полный набор атом-атомных взаимодействий, если последовательно восстанавливается всё окружение молекулы, которая изначально выбирается за опорную. Для количественного описания взаимодействий, кроме энергетического критерия, который в таком приближении дает лишь некоторую относительную оценку, нами использованы электронные критерии. Для оценки характеристик межмолекулярного связывания удобно использовать квантово-топологический анализ электронной плотности, базирующийся на теории Бейдера AIM [6].

Следует отметить особую роль квантово-топологических характеристик электронной плотности в построении эмпирических зависимостей, пригодных для теоретической оценки физико-химических свойств соединений и их реакционной способности. Так, например, показаны возможности привлечения квантово-топологических характеристик для вычисления индексов порядков связей, позволяющих производить оценку направлений химических реакций [7]. Наиболее популярным привлечение расчетных квантово-топологических характеристик остается для прогноза энергетических характеристик взаимодействий в атомно-молекулярных системах. Например, для слабых водородных связей локальная плотность потенциальной энергии $V(r_b)$ может быть использована как дескриптор для определения энергии контакта согласно эмпирическому уравнению $E_{com} = -1/2V(r_b)$, предложенному в работе [8]. Данная эмпирическая зависимость выведена с привлечением экспериментальных данных по энергиям диссоциации слабых водородных связей. Однако применение данных зависимостей, вычисленных для типичных и слабых водородных связей, с нашей точки зрения, не является обоснованным, если мы рассматриваем взаимодействия другого сорта, например, контакты с участием атома фтора. Зависимость параметров таких эмпирических уравнений от сорта атомов, участвующих в межмолекулярных взаимодействиях, очевидна и вид количественных описаний таких зависимостей должен быть, по крайней мере, скорректирован на диапазоны значений электронной плотности для новых рассматриваемых объектов.

Кроме того, подобная проблема корректировки параметров не является единственной. Следует отметить, что необходимым условием применения квантово-топологической теории является использование равновесной геометрии системы. Между тем, молекулярные структуры, полученные из данных рентгеноструктурного анализа, не обязательно отвечают равновесию. Как правило, это структуры, в которых положения атомов усреднены по времени, а легкие атомы водорода чаще всего локализованы механически. Кроме того, геометрия трехмерной упорядоченной кристаллической структуры отлична от равновесной геометрии фрагмента этого же кристалла, представленного димером – парой соседних молекул. Выделенная из кристаллического континуума пара молекул может не сохранять прежнюю взаимную ориентацию после локализации равновесной геометрии, т. е. в отсутствии взаимодействий с другими молекулами. Могут также наблюдаться существенные конформационные изменения и, как правило, удлиняться контакты межмолекулярных взаимодействий. В связи с этим, в круг поставленных задач вошло рассмотрение применимости результатов оценки межмолекулярных взаимодействий в димерном приближении для интерпретации свойств, связанных с межмолекулярным взаимодействием в кристаллическом состоянии.

Таким образом, оценка возможностей димерного подхода в описании межмолекулярных взаимодействий с участием фтора в полифторированных молекулярных кристаллах включает следующие задачи:

- произвести локализацию равновесной геометрии димеров, сопоставить равновесную геометрию димера и геометрию соответствующего фрагмента кристаллической структуры, в том числе, посредством вычисления среднеквадратичных смещений координат атомов – RMSD;
- использовать волновые функции B3LYP/6-311G для вычисления локальных свойств электронной плотности, представленных квантово-топологическими характеристиками в критических точках связей; установить количественные закономерности изменения этих величин в зави-

симости от межъядерных расстояний, скорректировать вычисленные значения с учетом изменений структуры в результате оптимизации геометрии димеров;

– сравнить энергии взаимодействия в димерах и величины характеристик ЭП в критических точках связей в межмолекулярном пространстве;

– количественно оценить межмолекулярные взаимодействия с участием фтора и сравнить характеристики связей для фрагментов C–F...X, где X = H, C, N, O между собой и с водородными связями N–H...N N–H...O, реализующимися в данных системах.

Экспериментальная часть

Объектами нашего теоретического исследования выступили шесть кристаллических структур полифторированных енаминоиминоиданов, енаминоиминоиденов и диазафлуорена, структура которых подтверждена методами PCA [9–11]. Интерес к данным структурам обусловлен особенностями формирования разнообразных специфических взаимодействий в кристаллах с участием атомов фтора.

Поскольку молекулярные структуры, полученные из данных рентгеноструктурного анализа, содержали элементы разупорядоченности, в особенности для атомов водорода, предварительно была произведена оптимизация геометрии димеров. Общее количество сформированных димеров составило 49. В 30 из них в межмолекулярных взаимодействиях принимают участие атомы водорода. Локализация равновесной геометрии димеров и изолированных молекул произведена посредством квантово-химических расчетов методом Кона-Шэма в приближении B3LYP/6-311G с помощью пакета программ PC GAMESS / Firefly version 7.1.G [12] на суперкомпьютерном кластере СКИФ-Урал.

Энергию взаимодействий в димере вычисляли как $\Delta E_{inter} = E_{dimer} - 2E_{monomer}$, где энергия димера и мономера представляет собой полную энергию, получаемую в результате локализации равновесной в димере геометрии.

Количественная оценка геометрических изменений, произошедшая в димерах при локализации равновесной геометрии произведена с помощью удобного критерия – среднеквадратичного отклонения расстояний, на которые произошло смещение атомов в результате оптимизации геометрии. Величина $RMSD_1$ позволяет сравнивать изменения позиций атомов при равенстве всех их весов, $w = 1$, $RMSD_{int}$ – изменения позиций только тех атомов, которые участвуют в межмолекулярных взаимодействиях. При этом веса остальных атомов при вычислении $RMSD_{int}$ принимались равными нулю: $w = 0$.

В том же приближении, что и оптимизация геометрии, для всех рассматриваемых структур димеров выполнены расчеты волновых функций, которые использовались для вычисления квантово-топологических характеристик ЭП, согласно теории Бейдера AIM [13]. Данный подход включает топологический анализ функции распределения электронной плотности $\rho(r)$, полученной с помощью квантово-химических расчетов. Найдены экстремумы электронной плотности, являющиеся критическими точками связей. Критические точки ЭП, характеризующие связь, обнаруживаются в структурах димеров в области межмолекулярных взаимодействий и определяются как взаимодействия по типу закрытых электронных оболочек. Локальная потенциальная энергия $V(r)$ определяет среднее эффективное поле, действующее на электрон в многоэлектронной системе. Лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(r)$ связан с плотностями кинетической и потенциальной энергии в каждой точке системы: $-1/4\nabla^2\rho(r) = 2G(r) + V(r)$. Для исследуемых пар димеров рассчитаны значения ЭП $\rho(r_b)$, лапласиана ЭП $\nabla^2\rho(r_b)$, собственные числа матрицы Гессе ЭП $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, а также плотности полной $H(r_b) = V(r_b) + G(r_b)$, потенциальной $V(r_b)$ и кинетической $G(r_b)$ энергии электронов в экстремумах ЭП – критических точках, характеризующих связь. Все вычисления проведены с помощью пакета программ AIMPAC [6]. Для каждого димера найдены максимальные и средние значения квантово-топологических характеристик ЭП. Вместе со значениями энергий взаимодействий ΔE_{inter} и среднеквадратичными смещениями координат атомов в результате оптимизации $RMSD_1$ эти данные представлены в табл. 1.

Энергетические и квантово-топологические характеристики димеров пролифторированных соединений

№	Соединение	Типы межмолекулярных контактов в димерах	RMSD ₁	$\rho(r_b)_{\max}$	$G(r_b)_{\max}$	$V(r_b)_{\max}$	ΔE_{inter}
1	2	3	4	5	6	7	8
1	3-(1-амино-2,2,2-трифторэтилиден)-2-метилимино-1,1,4,5,6,7-гексафториндан	F...F, F...H	0,335	0,007	0,007	-0,003	-2,68
2		F...F, F...C	0,320	0,005	0,006	-0,003	-2,05
3		F...N, F...C, F...H	0,552	0,006	0,005	-0,001	-4,61
4		F...F, F...C	0,313	0,005	0,005	-0,003	-1,34
5		F...F, F...C	0,320	0,005	0,006	-0,003	-2,05
6		F...F, N...H	0,310	0,021	0,015	-0,001	-6,05
7		F...F, F...H	0,321	0,006	0,007	-0,002	-1,53
8	3-метиламино-2-метилимино-1,1,4,5,6,7-гексафториндан	F...F, F...H	0,278	0,005	0,005	-0,003	-1,33
9		F...F, F...C, F...H, C...C	0,297	0,008	0,007	-0,001	-4,03
10		F...F, F...C, F...H, C...C	0,298	0,008	0,007	-0,001	-4,02
11		F...F, F...N, F...C, F...H, C...C	0,386	0,005	0,006	-0,002	-2,75
12		F...F	0,308	0,006	0,007	-0,001	-2,16
13		F...H	0,324	0,006	0,006	-0,003	-2,86
14		2-амино-3-гексафторинденилтрифторметилкетон	O...H, F...O, F...H	1,152	0,026	0,023	-0,003
15	O...H, F...O, F...H		0,722	0,027	0,023	-0,004	-
16	F...F, F...C, F...H		1,225	0,013	0,012	-0,003	-5,69
17	F...F, F...C, F...H, O...C, C...C		0,787	0,007	0,007	-0,002	-3,02
18	F...F, F...C		0,384	0,005	0,005	-0,001	-3,02
19	F...F		0,089	0,005	0,006	-0,002	-0,73
20	F...F, F...C		0,474	0,006	0,006	-0,002	-1,66
21	F...F		0,549	0,005	0,006	-0,003	-0,73
22	F...H		0,770	0,010	0,009	-0,006	-3,00
23	F...F, F...C, F...H		1,592	0,012	0,011	-0,003	-4,06
24	F...F, F...C		1,520	0,005	0,005	-0,003	-1,52
25	F...H, C...O		1,351	0,011	0,010	-0,004	-5,00
26	F...F, F...C		0,748	0,007	0,008	-0,002	-2,37
1	2	3	4	5	6	7	8
27	3-(1-амино-2,2,2-трифторэтилиден)-2-имино-1,1,4,5,6,7-гексафториндан	F...F, F...C, C...N	0,610	0,004	0,004	-0,002	-2,56
28		F...F, F...H	0,647	0,012	0,010	-0,003	-4,36
29		F...F, F...H	0,649	0,005	0,006	-0,001	-1,86
30		F...F, F...C	1,472	0,006	0,006	-0,003	-2,18
31		F...H	1,679	0,010	0,008	-0,007	-2,60
32		F...F, F...C, F...H	0,655	0,008	0,008	-0,002	-4,02
33		F...F, F...H	0,655	0,012	0,010	-0,003	-4,36
34		F...F, F...H	1,121	0,012	0,010	-0,003	-3,44

1	2	3	4	5	6	7	8
35	3-(1-амино-2,2,2-трифторэтилиден)-1,1,4,5,6,7-гексафториндан-2-он	O...H, F...H	0,210	0,021	0,017	-0,003	-6,69
36		O...H, F...H	0,920	0,021	0,017	-0,003	-6,76
37		F...F, F...H	2,138	0,013	0,012	-0,003	-4,34
38		F...F	0,983	0,006	0,007	-0,003	-2,86
39		F...F	0,613	0,006	0,007	-0,003	-2,85
40		F...F, F...H	2,144	0,013	0,012	-0,003	-4,34
41		F...F, F...C	4,030	0,005	0,005	-0,002	-3,53
42		F...F, F...N, F...C, O...H, C...C	0,612	0,006	0,005	-0,002	-5,02
43	(2,4-бис(трифторметил)-5,6,7,8,9,9-гексафтор-1,3-диазафлуорен k13221	F...F, F...C	0,828	0,006	0,006	-0,001	-4,94
44		F...F, F...N, F...C	0,891	0,005	0,006	-0,002	-3,90
45		F...F, F...C	0,609	0,005	0,005	-0,003	-1,90
46		F...F, F...C	1,621	0,006	0,005	-0,002	-4,62
47		F...F, F...C	0,868	0,006	0,006	-0,002	-3,12
48		F...F, F...N, F...C	1,921	0,005	0,005	-0,001	-4,02
49		F...F, F...C	1,579	0,006	0,006	-0,002	-3,82

Обсуждение результатов

Как известно, галогены в молекулярных кристаллах образуют агрегаты, в которых каждый атом имеет в своем ближайшем окружении один или несколько таких же атомов из соседних молекул. В исследованиях авторов [14] описаны следующие структурные особенности галоген-агрегации. Они могут быть конечными – *f*-агрегаты (двухатомные *f*(2), трехатомные *f*(3) и т. д.) и бесконечными в одном измерении – *i*¹-агрегаты (цепочечные, ленточные, стержневые), в двух измерениях – *i*²-агрегаты (слои разнообразного строения) или трех измерениях – *i*³-агрегаты (каркасные). При этом контактирующими считаются атомы, расстояние между которыми превышает удвоенное значение ван-дер-ваальсова радиуса галогена более чем на 0,5 Å. Следует отметить, что при описании особенностей агрегации в кристаллах используют следующие характеристики: координационное число атома галогена по галогену и отклонение среднего расстояния до ближайших соседей от удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса [15].

В самом простом приближении межмолекулярные взаимодействия в димерах исследуемых нами полифторированных структур можно классифицировать как внутрислоевые, внутрислопочные и межслопочные (рис. 1). В первом случае, это взаимодействия, при которых обе молекулы принадлежат одному слою; во втором – одной стопке, в том числе, когда реализуются π-π-взаимодействия. Межслопочные взаимодействия в нашем случае подразумевают пару молекул, принадлежащих соседним стопкам, либо расположенных друг к другу под углом, значимо отличным от нуля. Как демонстрирует рис. 1, а, внутрислоевые взаимодействия могут реализовываться либо за счет водородных связей, что характерно для производных инданона, либо за счет F...F-взаимодействий, присущих любой паре рассматриваемых молекул.

Другой способ классификации подразумевает выделение взаимодействий для атомов фтора, ковалентно связанных с углеродом ароматических колец C_{Ar}-F...X, либо входящих в состав метиленовой группы C-F₂...X, либо трифторметильной группы CF₃...X, где X = H, C, N, O – атомы соседней молекулы.

Обсуждая проблему стабильности структуры агломерата или, в нашем случае, димера, «вынужденного» из контекста кристаллической упаковки, а также принципы формирования взаимного расположения молекул, нельзя не коснуться вопросов соотношения таких величин, как энергия взаимодействия и «жесткость» контактов в структуре. По мнению авторов [16], «жесткость» контакта определяется не столько энергией межмолекулярного взаимодействия, сколько наличием достаточно высоких потенциальных барьеров, препятствующих существенному изменению их взаимного расположения. Оценку «жесткости» контактов авторы предлагают производить на основе степени геометрических изменений взаимного расположения контактирующих молекул, возникающих при минимизации энергии их взаимодействия.

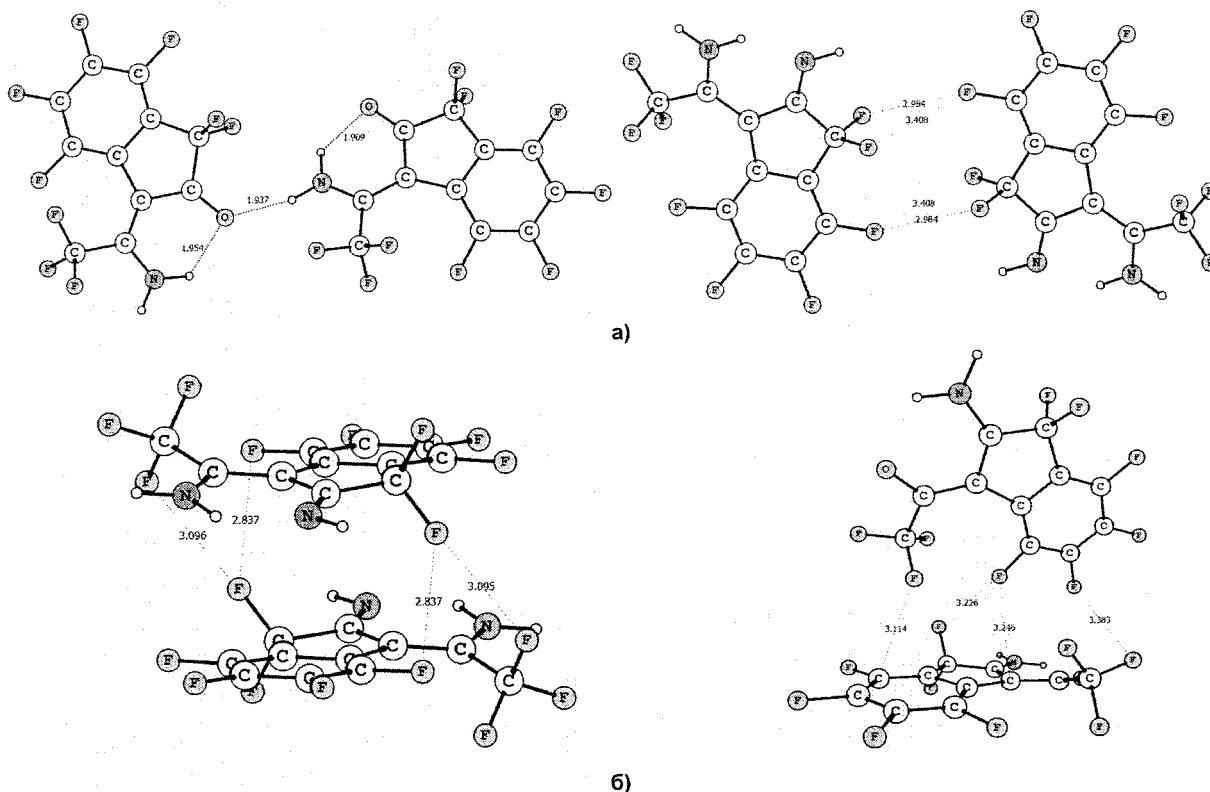


Рис. 1. Примеры внутрислоевых (а), внутрислоевых и межслоевых (б) взаимодействий в димерах

Следует отметить, что величины $\Delta D = D_{F...X} - D_{F...X}^{Cry}$, где $D_{F...X}^{Cry}$ – межъядерные расстояния в кристаллических структурах, установленные PCA, для большинства взаимодействий в нашей выборке являются отрицательными. Это связано с тем, что при оптимизации геометрии в ряде димеров наблюдается существенная перестройка взаимного расположения молекул и контактов, отвечающих таким взаимодействиям, становится больше. Однако, как показывает гистограмма на рис. 2, такая перестройка затрагивает контакты F...X и в существенно меньшей степени характерна для контактов F...F. Изменения длин межмолекулярных контактов при оптимизации для исследуемых нами структур димеров полифторароматических соединений нельзя назвать критическими, поскольку для 70 % контактов выборки значение ΔD по абсолютной величине не превышает 0,5 Å.

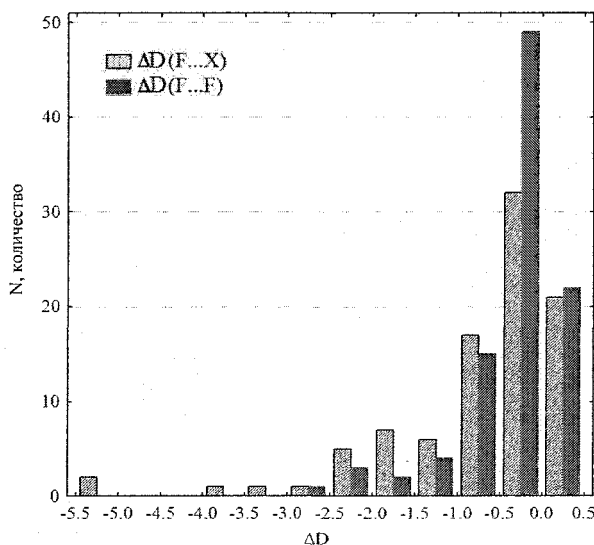


Рис. 2. Распределение изменений межъядерных расстояний (Å) при оптимизации геометрии в сравнении для контактов F...F и F...X

Мы воспользовались возможностью произвести количественную оценку геометрических изменений, произошедшую в димерах при локализации равновесной геометрии. В среднем по выборке, величины таких отклонений составляют $RMSD_1 = 0,84$ и $RMSD_{int} = 0,74$ Å, соответственно. Качественно сопоставление изменений геометрии структур для предельного (4,00 Å) и среднего значений $RMSD_{int}$ демонстрирует рис. 3. Выявлено, что не обнаруживается предпочтений и тенденций в большей или меньшей степени сохранять жесткость ориентации при сравнении внутрислойных, внутрислопочных или межслопочных взаимодействий в димерах.

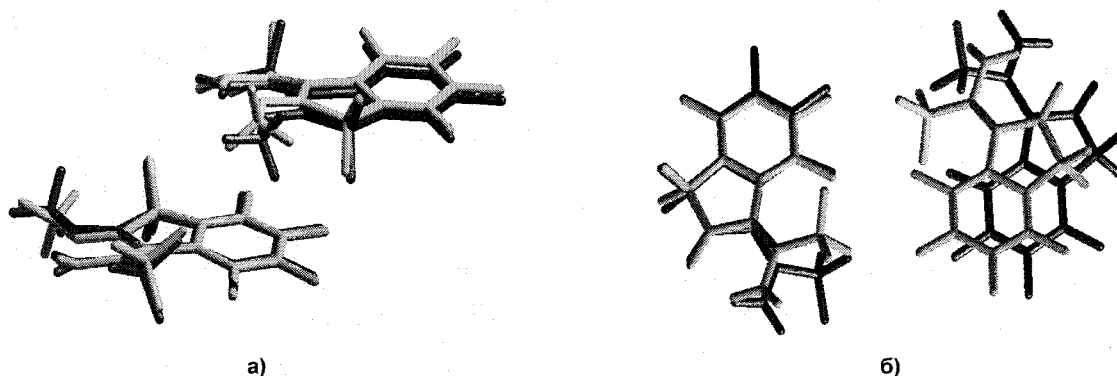


Рис. 3. Примеры изменений геометрии структуры димеров в случае малого значения $RMSD_{int} = 0,26$ (а) и для максимального наблюдаемого значения $RMSD_{int} = 4,00$ (б). Темным оттенком отмечена структура, наблюдаемая в кристалле, светлым – локализованная равновесная геометрия в димере

Все более популярным в последнее время для описания и оценки межмолекулярных взаимодействий, в том числе, с участием атомов фтора [17], становится использование квантово-топологических характеристик ЭП [18]. Вычисленные значения и характеристики ЭП в критических точках в межмолекулярном пространстве, являются зависимыми от сорта атомов, участвующих в этом связывании. В современных исследованиях [19] приведены количественные выражения характеристик ЭП в зависимости от межъядерных расстояний для разных рядов водородных связей, с меняющимися атомами-акцепторами протона. Для межмолекулярных взаимодействий авторами приводятся эмпирические зависимости, выражающие экспоненциальный характер спада ЭП в критических точках связей с ростом межъядерного расстояния.

В ряду изучаемых соединений нами исследовано поведение величин электронной плотности $\rho(r_b)$, плотностей потенциальной и кинетической энергий $V(r_b)$, $G(r_b)$ в критических точках, отвечающих взаимодействиям F...F, F...O, F...N, F...C, F...H. На рис. 4 показано индивидуальное для каждого сорта рассматриваемых контактов поведение величин $\rho(r_b)$, $V(r_b)$, $G(r_b)$ от межъядерных расстояний. Наибольший диапазон расстояний от 2,12 до 3,48 Å, в котором изменяются наблюдаемые величины, обнаруживается для F...F и F...H взаимодействий. Важно отметить, что изменение квантово-топологических характеристик ЭП для этих взаимодействий мы наблюдаем в довольно широком общем для них диапазоне межъядерных расстояний: от 2,65 до 3,19 Å. Установленные значения коэффициентов в соответствующих уравнениях вида (1)–(3), а также статистические характеристики линейных зависимостей наблюдаемых и вычисленных величин приведены в табл. 2.

$$\rho(r_b) = a \exp(-b D_{F...X}), \quad (1)$$

$$G(r_b) = a \exp(-b D_{F...X}), \quad (2)$$

$$V(r_b) = a \exp(-b D_{F...X}). \quad (3)$$

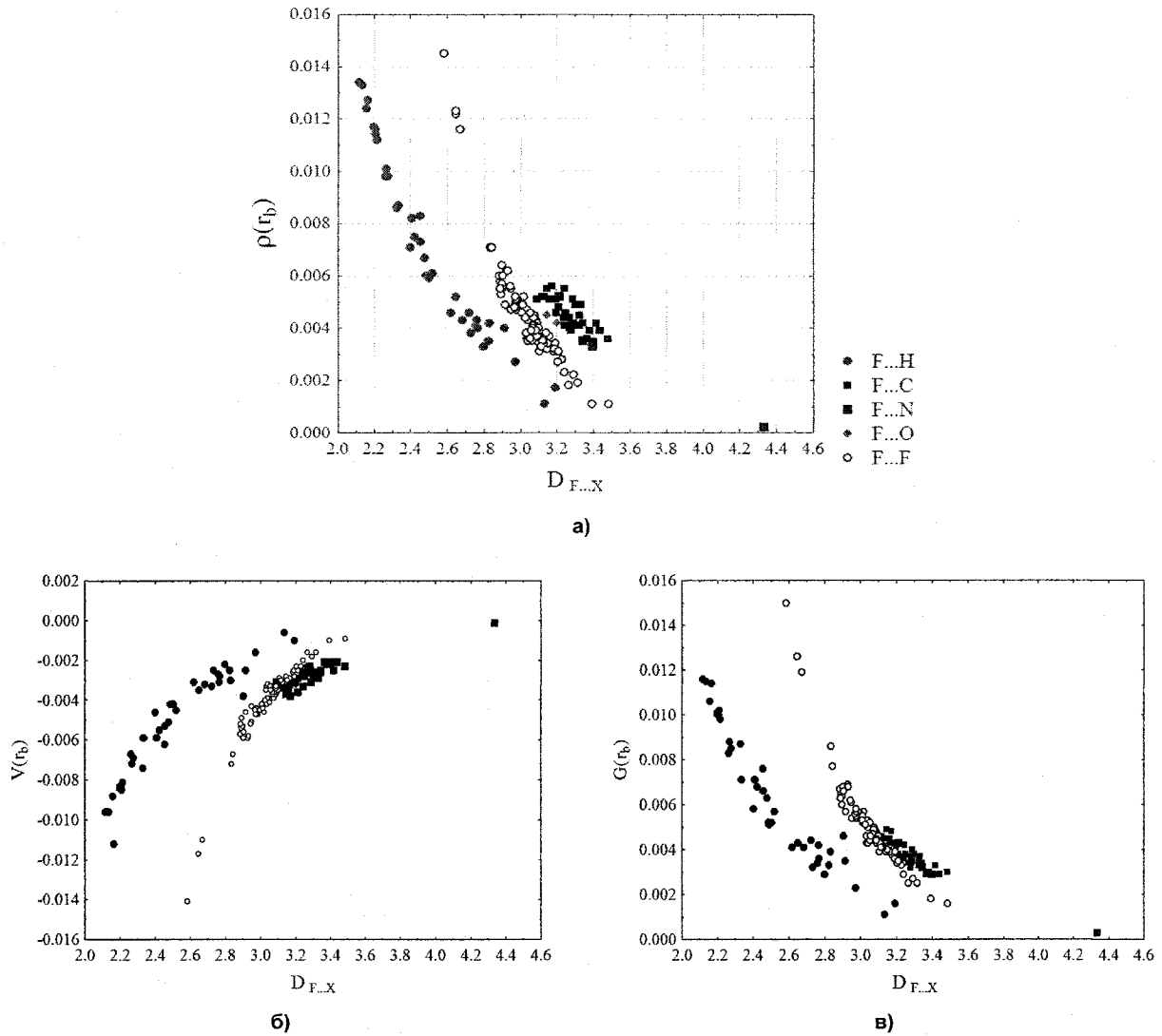


Рис. 4. Изменение электронной плотности ЭП (а), плотности потенциальной энергии (б), плотности кинетической энергии электронов (в) в критических точках связей, отвечающих межмолекулярным взаимодействиям С- $F\dots X$

Таблица 2

Значения параметров и статистические характеристики взаимосвязи квантово-топологических характеристик ЭП и межъядерных расстояний в уравнениях

Контакт, (число контактов)	Уравнение, отклик	Диапазон расстояний $F\dots X$, Å	a	b	Коэффициент линейной корреляции R	Диапазон отклонений Δ , ат. ед.
$F\dots F$ (125)	(1) $\rho(r_b)$	2,65÷3,48	8,991	-2,515	0,958	-0,0010÷0,0007
$F\dots H$ (47)	(1) $\rho(r_b)$	2,12÷3,19	0,749	-1,896	0,985	-0,0009÷0,0024
$F\dots F$ (125)	(2) $G(r_b)$	2,65÷3,48	4,639	-2,252	0,972	-0,0009÷0,0007
$F\dots H$ (47)	(2) $G(r_b)$	2,12÷3,19	0,576	-1,840	0,980	-0,0011÷0,0018
$F\dots F$ (125)	(3) $V(r_b)$	2,65÷3,48	-16,303	-2,746	0,972	-0,0006÷0,0009
$F\dots H$ (47)	(3) $V(r_b)$	2,12÷3,19	-0,700	-2,001	0,973	-0,0021÷0,0011

Скорость роста электронной плотности $\rho(r_b)$ и плотности кинетической энергии $G(r_b)$ в результате сокращения межъядерного расстояния $F\dots F$ ощутимо выше, чем в случае $F\dots H$ контактов. Наибольшего значения величина $\rho(r_b)_{F\dots F} = 0,012$ ат. ед. достигает при межъядерном расстоянии 2,65 Å, на этом же расстоянии величина $\rho(r_b)_{F\dots H} = 0,005$ ат. ед., т. е. почти вдвое ниже. Высокие коэффициенты линейных корреляций исходных и прогнозируемых по уравнениям (1)–(3) значений квантово-топологических характеристик ЭП позволяют обоснованно использовать

предложенные уравнения для экстраполяции данных на новые диапазоны межъядерных расстояний. Диапазоны отклонений Δ , представляющие собой разницу найденных и вычисленных по данным уравнениям значений, низки и лежат на границе точности экспериментального определения данных величин.

Предлагаемая методология представляется полезной, поскольку наблюдаемые в кристалле расстояния не всегда сохраняются в процессе локализации равновесной геометрии. Таким образом, полученные величины квантово-топологических характеристик ЭП могут быть скорректированы с учетом межмолекулярных расстояний в кристалле. Полученные значения величин, в свою очередь, могут быть полезны для более точного описания характеристик взаимодействий и восстановления взаимосвязей с полезными экспериментальными данными.

Значения вычисленных энергий взаимодействий в димерах ΔE_{inter} лежат в диапазоне от $-0,73$ до $-10,44$ ккал/моль. Данные расчеты велись без коррекции ошибки суперпозиции базисного набора BSSE [20]. Наиболее низкие отрицательные значения энергий взаимодействий принадлежат димерам с типичными водородными связями $O...H$, $N...H$. В среднем, для них величина межъядерных расстояний $D_{O...H}$ в нашей выборке составляет $1,96 \pm 0,08$ Å. В случае самых энергетически выгодных взаимодействий с участием атомов фтора $F...F$, $F...H$, энергия ΔE_{inter} достигает $-5,69$ ккал/моль. Наикратчайший наблюдаемый в данных структурах контакт $F...F$ составляет $2,84$ Å и принадлежит взаимодействиям $C_{Ar}-F...F-C_{Ar}$ двух соседних фторарильных колец. Наикратчайшее $F...F$ расстояние не принадлежит димеру с наименьшей энергией взаимодействия.

Полученные величины хорошо соотносятся с описанными в литературе данными о расчетных и экспериментально полученных энергиях взаимодействий с участием фтора. Сравнение энергий межмолекулярных взаимодействий с помощью димерного подхода для арилнезамещенных и перфторированных структур дисульфиниламиноаренов, выполненное нами ранее, дает тот же диапазон значений [21]. В работе [22] приводятся расчетные значения энергии взаимодействия для заряженных систем $(C_6F_6)_2^-$ и $(C_6F_6)_2^+$, в том числе при различной взаимной ориентации префторбензольных колец. Так, например, для стопочных димеров с симметрией D_{6h} , стопочных со смещением (C_{2h}) и Т-образных димеров (C_{2v}) вычисленные значения энергий изменяются от $-8,9$ до $-13,6$ ккал/моль. Эти данные сопоставляются с экспериментальными значениями энтальпий ассоциаций, измеренных [23] и лежащих для этих же систем в диапазоне от $-7,2$ до $-10,4$ ккал/моль. В этой же работе для незаряженных систем приводятся менее высокие значения расчетных энергий взаимодействия, изменяющиеся в зависимости от взаимной ориентации перфторированных колец бензола или нафталина от $-1,60$ до $-5,82$ ккал/моль. Малые значения полных энергий для систем со слабыми взаимодействиями $H_3C-F...H-CH_3$ обстоятельно обсуждаются в работе [24]. Авторами приводится значение $-0,46$ ккал/моль, вычисленное с поправкой на BSSE в приближении MP2/aug-cc-pVTZ при существенном для данного сорта связи межъядерном расстоянии $F...H$ $2,56$ Å. Сравнительно низкие значения энергии стабилизации в комплексах со множественными взаимодействиями $F...H$ приводятся в работе [25]. Вычисленные в приближении MP2/aug-cc-pVTZ, энергии стабилизации в комплексах $NH_2F-(HF)_n$ и $NHF_2-(HF)_n$, где $n = 2$ или 3 , а фтор – донор протона, составляют от $-4,1$ до $-9,4$ ккал/моль. Этот результат наилучшим образом согласуется с диапазоном полученных нами значений энергий, при этом также для систем, включающих от трех и более межмолекулярных контактов $F...H$ и $F...F$.

Отметим, что вычисленная величина энергии взаимодействия для рассматриваемых структур никак не связана с типом димера, определяющим взаимное расположение молекул в паре. Например, межстопочные взаимодействия могут включать водородную связь и характеризоваться более низкими значениями ΔE_{inter} , а взаимодействия, соответствующие внутрислоевым – более высокими, чем внутрестопочные. Таким образом, вероятно, энергия взаимодействия для пары молекул в большей степени определяется набором атом-атомных сокращенных контактов, по сравнению с типом мотива и укладки в кристалле, из контекста которого была выделена рассматриваемая пара молекул. Также установлено, что величины $RMSD_1$ и $RMSD_{int}$, призванные косвенно характеризовать жесткость контактов, количественно не связаны с вычисленными энергиями взаимодействий в димерах ΔE_{inter} .

Для выявления наличия количественной взаимосвязи локальных характеристик электронной плотности для взаимодействий $F...X$ и $X...H$, где $X = F, O, N$ с величинами энергий ΔE_{inter} в димерах проанализированы суммы, средние и максимальные значения величин $\rho(r_b)$, $V(r_b)$, $G(r_b)$.

Суммирование или выбор максимального значения велось по количеству критических точек ЭП в межмолекулярном пространстве каждого димера, т. е. среди всех сортов наблюдаемых контактов. В результате регрессионного анализа установлено, что наиболее высокий коэффициент корреляции наблюдается для взаимосвязи E_{inter} и максимального из наблюдаемых в каждом димере значения плотности кинетической энергии электронов $G(r_b)_{max}$ в критических точках связей, отвечающих межмолекулярным взаимодействиям. Величина коэффициента корреляции составила 0,83, графическое выражение зависимости приведено на рис. 5. Среди локальных плотностей кинетической энергии $G(r_b)$ естественно выделяются значения, соответствующие типичным водородным связям О...Н, N...Н. Такие связи характеризуются низкими значениями ΔE_{inter} и сравнительно высокими значениями $G(r_b)$. Водородные связи с участием фтора F...Н имеют значения $G(r_b)$ в диапазоне от 0,006 до 0,012 ат. ед. Плотность локальной кинетической энергии в критических точках взаимодействий F...F характеризуется еще более низким диапазоном: от 0,004 до 0,008 ат. ед. В это же время, диапазон энергий взаимодействия ΔE_{inter} в димерах для F...F и F...Н контактов остается общим.

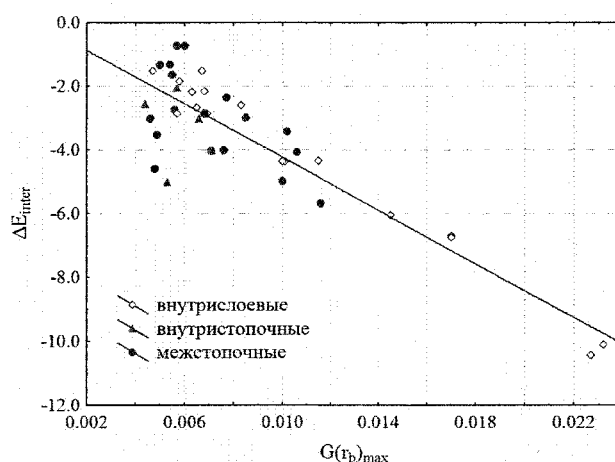


Рис. 5. Взаимосвязь величин энергий взаимодействий в димерах (ккал/моль) и максимальных значений плотностей кинетической энергии электронов (ат. ед.) в критических точках в межмолекулярном пространстве

Следует признать, что количественная взаимосвязь топологических характеристик ЭП с энергией взаимодействия ΔE_{inter} прослеживается основным образом для димеров с водородной связью. Энергия ΔE_{inter} в димерах, включающих только F...F контакты, становится зависимой от других факторов: например, от количества таких контактов между соседними молекулами. Этот тезис можно проиллюстрировать на примере сравнения взаимодействий, включающих до десятка F...F контактов в димере 3-метиламино-2-метилиминогексафториндана, где $\Delta E_{inter} = -2,16$ ккал/моль и трех контактов F...F в димере 2-амино-3-гексафтор-инденил-трифторметилкетона с $\Delta E_{inter} = -0,73$ ккал/моль. В последнем случае мы наблюдаем слабые взаимодействия между трифторметильной и дифторметиленовой группами. Тем не менее, здесь сравнительно длинные контакты F...F сохраняются в ходе оптимизации и характеризуется этот димер, как имеющий самую высокую энергию в выборке. Таким образом, количественное описание энергии взаимодействия в димерах, основанное на использовании локальных свойств ЭП, должно уточняться для каждого сорта рассматриваемого взаимодействия и, вероятно, не только на уровне параметров линейных зависимостей.

Заключение

На примере димерного подхода для ряда полифторированных молекулярных кристаллов показано, что проблема корректного учета электронной плотности в критических точках межмолекулярных взаимодействий F...F и F...Н, связанная с изменением геометрии при оптимизации, может быть решена путем использования количественных зависимостей топологических характеристик электронной плотности от межъядерных расстояний. Параметры в уравнениях количественных зависимостей могут быть установлены для каждого вида химической связи или межмо-

лекулярного взаимодействия. Предложены виды таких уравнений для F...F и F...N контактов в молекулярных кристаллах полифторированных енаминоиминоиданов, енаминоиминоиденов и диазафлуоренов.

Выявлено, что вычисленные величины энергии взаимодействия в димерах не связаны с «жесткостью» контакта и типом димера – расположением пары молекул в одной плоскости или принадлежащих одной стопке в кристалле.

Продемонстрирована взаимосвязь между энергией взаимодействия в димере, которая изменяется в рассмотренном ряду от $-0,73$ до $-10,44$ ккал/моль и максимальными значениями энергетических топологических характеристик экстремумов электронной плотности, отвечающих межмолекулярным взаимодействиям F...F, F...N и O...N, N...N.

Таким образом, димерный подход, при котором для оценки межмолекулярных взаимодействий рассматривается вся совокупность пар соседних в кристалле молекул, позволяет получить представления об энергетических характеристиках взаимодействий в молекулярном кристалле и не является препятствием для корректного учета топологических характеристик электронной плотности при использовании процедуры оптимизации геометрии димера.

Литература

1. Leroux, F. α -Fluorinated Ethers, Thioethers, and Amines: Anomerically Biased Species / F. Leroux, P. Jeschke, M. Schlosser // *Chemical Reviews*. – 2005. – Vol. 105 (3). – P. 827–856.
2. Reichenbacher, K. Fluorine in crystal engineering – “the little atom that could” / K. Reichenbacher, H.I. Suss, J. Hulliger // *Chem. Soc. Rev.* – 2005. – Vol. 34. – P. 22–30.
3. Зоркий, П.М. Критический взгляд на основные понятия химии. Химическое и физическое взаимодействие атомов. Специфические молекулярные контакты / П.М. Зоркий // *Рос. хим. журн.* – 1996. – Т. 40. – С. 5–25.
4. Roy Choudhury, A. How Realistic Are Interactions Involving Organic Fluorine in Crystal Engineering? Insights from Packing Features in Substituted Isoquinolines / A. Roy Choudhury, T.N. Guru Row // *Crystal Growth & Design*. – 2004. – Vol. 4. – № 1. – С. 47–52.
5. Dunitz, Jack. D. Molecular Pair Analysis: C-H...F Interactions in the Crystal Structure of Fluorobenzene and Related Matters / Jack. D. Dunitz, W. Bernd Schweizer // *Chem. Eur. J.* – 2006. – Vol. 12. – P. 6804–6815.
6. Bader, F.W. AIM2000 Program Package Ver. 2.0 / F.W. Bader, F. Biegler-König, J. Schönbohm. Bielefeld, Germany: 2002. – University of Applied Sciences.
7. Determination of covalent bond orders and atomic valence indices using topological features of the experimental electron density / V.G. Tsirelson, E.V. Bartashevich, A.I. Stash, V.A. Potemkin // *Acta Cryst.* – 2007. – Vol. 63. – P. 142–150.
8. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Munoz, A.M. Benito, L.C. Estepa et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 285, № 3. – P. 170–173.
9. Синтез, молекулярная и кристаллическая структура полифтор-1,3-диазафлуоренов / В.М. Карпов, В.Е. Платонов, И.П. Чуйков и др. // *Журн. орган. химии.* – 2004. – Т. 40, № 3. – С. 448–452.
10. Рентгеноструктурное исследование монокристаллов комплексов 3-(1-амино-2,2,2-трифторэтилиден)-2-имино-1,1,4,5,6,7-гексафториндана с диоксаном, пиразинном, пиридином / Т.В. Рыбалова, В.М. Карпов, В.Е. Платонов, Ю.В. Гатилов // *Журн. структур. химии.* – 2007. – Т. 48, № 2. – С. 318–324.
11. Синтез, молекулярная и кристаллическая структура 3-(1-амино-2,2,2-трифторэтилиден)-2-имино-1,1,4,5,6,7-гексафториндана и его N-метил- и N,N'-диметилпроизводных / В.М. Карпов, В.Е. Платонов, Т.В. Рыбалова, Ю.В. Гатилов // *Журн. структур. химии.* – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 532–539.
12. Granovsky, A. – 2003. – <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
13. In Atoms in Molecules: A Quantum Theory; The International Series of Monographs of Chemistry / R.F.W. Bader, J. Halpen, M.L.H. Green et al. – Clarendon Press: Oxford, UK, 1990.
14. Гринева, О.В. Изоструктурность и неизоструктурность в рядах галогенорганических кристаллических веществ. Строение галоген-агрегатов / О.В. Гринева, П.М. Зоркий // *Журн. структур. химии.* – 2001. – Т. 42, № 1. – С. 21–30.

15. Гринева, О.В. Энергия межмолекулярного взаимодействия в кристаллах хлорсодержащих органических соединений / О.В. Гринева, П.М. Зоркий // Журн. физ. химии. – 1998. – Т. 72, № 4. – С. 714–720.
16. Исследование устойчивости молекулярных агломератов в молекулярных кристаллах / А.В. Малеев, Б.Б. Седов, И.К. Житков, В.Г. Рау // Журн. структур. химии. – 2007. – Т. 48, № 1. – С. 148–152.
17. About the evaluation of the local kinetic, potential and total energy densities in closed-shell interactions / E. Espinosa, I. Alkorta, I. Rozas et al. // Chem. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 336. – P. 457–461.
18. Checinska, L. F–H...F–C hydrogen bonds – The influence of hybridization of carbon atom connected with F-acceptor on their properties / L. Checinska, S.J. Grabowski // Chemical Physics. – 2006. – Vol. 327. – P. 202–208.
19. Universal Features of the Electron Density Distribution in Hydrogen-Bonding Regions: A Comprehensive Study Involving H...X (X = H, C, N, O, F, S, Cl, π) Interactions / I. Mata, I. Alkorta, E. Molins, E. Espinosa // Chem. Eur. J. – 2010. – Vol. 16. – P. 2442–2452.
20. Gianinetti, E. Modification of Roothan Equations to Exclude BSSE from Molecular Interaction Calculations / E. Gianinetti, M. Raimondi, E. Tornaghi // J. Quantum Chem. – 1996. – Vol. 60. – P. 157.
21. Теоретическое исследование межмолекулярных взаимодействий в кристаллах замещенных дисульфониламиноаренов / Е.В. Барташевич, Д.К. Никулов, Е.А. Шманина, А.И. Локтев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2009. – Вып. 1. – № 12. – С. 10–17.
22. Lorenzo, S. Supramolecular potentials and embraces for fluorous aromatic molecules / S. Lorenzo, G.R. Lewis, Ia. Dance // New J. Chem. – 2000. – Vol. 24. – P. 295–304.
23. Hiraoka, K. Stabilities and structures of hexafluorobenzenes ($C_6F_6^-(C_6F_6)$ and $C_6F_6^+(C_6F_6)$) / K. Hiraoka, S. Mizuse and S. Yamabe // J. Phys. Chem. – 1990. – Vol. 94. – P. 3689.
24. D’Oria, E. On the hydrogen bond nature of the C–H...F interactions in molecular crystals. An exhaustive investigation combining a crystallographic database search and ab initio theoretical calculations / E. D’Oria and J.J. Novoa // CrystEngComm. – 2008. – Vol. 10. – P. 423–436.
25. Karpfen, A. The interaction of fluoramines, fluorophosphines and fluoroarsines with hydrogen fluoride clusters (HF)_n: Model studies on blue-shifted hydrogen bonds / A. Karpfen // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 2005. – Vol. 757. – P. 203–215.

Поступила в редакцию 6 сентября 2010 г.

DIMERIC APPROACH IN DESCRIPTION OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN CRYSTALS OF POLYFLUORINATED STRUCTURES

Theoretical research of intermolecular interactions with participation of atoms of fluorine for polyfluorinated diazafluoren, enaminoindens and enaminoindans which forming molecular crystals is fulfilled. Energy of intermolecular interactions in pairs of neighbor molecules in a crystal is estimated. Correlation of interactions energy in dimers with quantum-topological characteristics of electronic density in bond critical points for F...F, F...H and O...H contacts is executed.

Keywords: polyfluorinated structures, molecular crystals, intermolecular interactions, quantum-topological analyzes of electron density, theory AIM.

Bartashevich Ekaterina Vladimirovna – PhD (Chemistry), Associate professor, Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Барташевич Екатерина Владимировна – кандидат химических наук, доцент, кафедра органической химии, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, проспект им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: kbartash@yandex.ru

Shmanina Elena Alexandrovna – Postgraduate Student, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia, 454080.

Шманина Елена Александровна – аспирант, кафедра физической химии, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, Челябинск, проспект им. В. И. Ленина, 76.

E-mail: shmelenok_1808@mail.ru

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕШАННЫХ ГЕЛЕЙ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ И ОКСИГИДРАТА ЛАНТАНА

В.В. Авдин, Л.Ш. Алтынбаева, И.В. Кривцов

Исследованы смешанные гели кремниевой кислоты и оксигидрата лантана, полученные при разных способах смешения реагентов и pH маточного раствора. Установлено, что введение нитрата лантана в раствор метасиликата натрия приводит к образованию смешанных гелей, состоящих из зёрен оксигидрата лантана, «вкрапленных» в матрицу силикагеля. Такие гели имеют низкую сорбционную активность; зёрна оксигидрата лантана склонны к деструкции в сорбате. Введение силиката натрия в раствор нитрата лантана приводит к формированию сополимера, имеющего высокую сорбционную активность. С ростом pH синтеза сорбционная ёмкость сополимерных смешанных гелей возрастает, а зернистых смешанных гелей – снижается.

Ключевые слова: силикагель, оксигидраты лантана, смешанные гели, неорганические полимеры, термолитиз, сорбционные свойства.

Введение

Силикагели являются известными сорбционными материалами, которые широко применяются как в промышленности, так и в быту для поглощения газов, жидкостей, растворённых в воде веществ. Одним из способов модификации данных сорбентов является получение смешанных гелей кремниевой кислоты с оксигидратами тяжёлых металлов. Вопрос модификации силикагелей изучается как экспериментальными методами, так и при помощи компьютерного моделирования [1–3]. В отличие от индивидуальных силикагелей, особенности получения которых исследованы всесторонне, закономерности формирования смешанных гелей в настоящий момент изучены недостаточно. Их исследование осложняется аморфным характером и многообразием структур, образующихся при совместной полимеризации. Структура и свойства смешанных гелей зависят не только от природы металла, но и от порядка введения реагентов в маточный раствор. В данной работе исследованы сорбционные и термолитические характеристики, а также морфология поверхности смешанных гелей кремниевой кислоты и оксигидрата лантана, полученных при разном порядке введения реагентов в маточный раствор.

Эксперимент

Индивидуальные гели кремниевой кислоты (обозначение на рисунках и в табл. 2 «К») получали введением соляной кислоты (0,2 М) в раствор метасиликата натрия (0,2 М) при pH 4,0 и 5,0. Индивидуальные гели оксигидрата лантана (обозначение «Л») синтезировали введением раствора аммиака (0,2 М) в раствор нитрата лантана (0,2 М) при pH 8,2, 8,5, 9,0, 9,5. Смешанные гели получали при pH 5,0 и 6,0. Мольное соотношение гелеобразующих компонентов Si/La в маточном растворе составляло 1/1. Во всех случаях синтез осуществляли медленным гидролизом (время смешения реагентов – около 0,5 ч) с последующей 8-кратной отмывкой водой до отрицательной реакции на противоионы исходных солей, что проверяли по стандартным методикам [4]. Образцы сушили в эксикаторе над плавленным хлоридом кальция до прекращения изменения массы (≈ 2 мес. достигали постоянной массы оксигидраты лантана, ≈ 4 мес. – смешанные гели и ≈ 6 мес. – силикагели). Синтезы, осуществлённые введением нитрата лантана в раствор метасиликата натрия, назвали «прямыми» (обозначение на рисунках и в таблице «КЛ»), введением метасиликата натрия в раствор нитрата лантана – «обратными» (обозначение «ЛК»).

Исследовали морфологию поверхности, сорбционные свойства и термолитиз. Морфологию поверхности изучали на сканирующем электронном микроскопе «Jeol» JSM-6460 LV. Сорбционные свойства определяли стандартным методом изомолярных серий. В качестве сорбата использовали нитрат лантана, в который добавляли нитрат калия для постоянства ионной силы. Концентрации растворов нитрата лантана определяли трилонометрическим способом с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора.

Термолиз проводили на дериватографе «МоМ» Paulik-Paulik-Erdey 3434-C со скоростью нагрева 10 °С/мин., атмосфера – собственные пары, интервал температур – от комнатной до 900 °С, масса навески 70–72 мг. Для каждого образца получали не менее 4 термограмм. Кривые термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) нормировали на массу навески 75 мг и усредняли, кривую ТГ численно дифференцировали (дифференциальную кривую обозначили ДТГ). Для анализа данных термолиза применили тот же подход, который изложен в работе [5] – кривые ДТГ и ДТА аппроксимировали кривыми Гаусса для разделения сложных эффектов, имеющих уширения, удвоения, плечи и т. д.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены характерные изотермы сорбции исследованных гелей. Для оксигидратов лантана сорбционные свойства зависят от pH синтеза немонотонно, что соответствует результатам, представленным в работе [6]. Из исследованных образцов наиболее сорбирующими ионы лантана являются гели, синтезированные при pH 8,5, наименее сорбирующими – гели, полученные при pH 8,2. Сорбируемость ионов лантана индивидуальными силикагелями невелика, мало зависит от pH синтеза и близка к сорбируемости этих ионов на индивидуальных оксигидратах лантана.

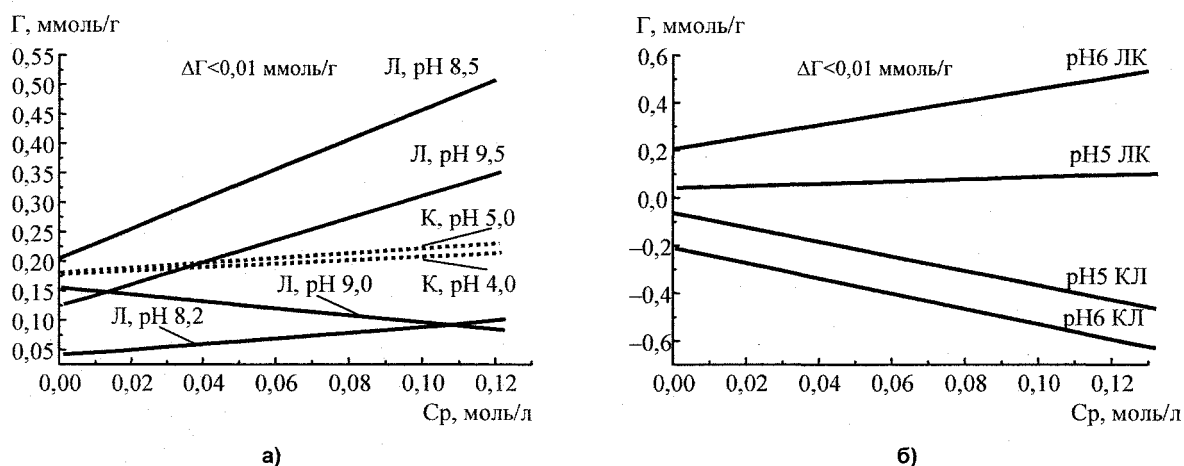


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов лантана на индивидуальных оксигидратах лантана и силикагеля (а) и смешанных гелях (б), полученных «прямым» и «обратным» способами

Смешанные гели оксигидрата лантана и кремниевой кислоты, полученные «обратным» способом, сорбируют ионы лантана примерно так же, как индивидуальные оксигидраты лантана. Повышение pH синтеза смешанных гелей приводит к возрастанию сорбционных свойств. Смешанные гели, полученные «прямым» способом, проявляют заметную склонность к деструкции в растворе нитрата лантана, которая возрастает с увеличением pH синтеза образцов. Эта особенность наблюдается для полученных в аналогичных условиях индивидуальных гелей оксигидратов редкоземельных элементов, для которых деструкция в растворе собственной соли является распространённым явлением [6–8].

Термограммы исследованных гелей показаны на рис. 2–4. Термолиз оксигидрата лантана и смешанных гелей протекает до 880 °С. Профиль кривых ДТА и ДТГ имеет сложный вид. Аппроксимация позволяет выделить 9–10 стадий для оксигидрата лантана (табл. 1) и 7–8 – для смешанных гелей (табл. 2). Каждому типу связанной воды (адсорбированная влага, концевые ОН-группы, мостиковые H_2O -, ОН-группы) соответствует 2–3 эндоэффекта, что свидетельствует о наличии в геле нескольких областей с различным составом и, вероятно, с различной структурой.

Термолиз силикагеля протекает наиболее просто (рис. 4). Термическая деструкция в основном завершается при температуре 250 °С. Аппроксимация позволяет выделить 2 эндоэффекта, соответствующих дегидратации адсорбированной воды и деструкции концевых (силанольных) ОН-групп. В табл. 2 приведены результаты аппроксимации кривых ДТА и ДТГ индивидуального силикагеля, полученного при pH 5. Анализ образцов, синтезированных при pH 4 и 5, показывает, что в некоторых случаях наблюдается широкий (до 500 °С) эндоэффект дегидратации, заканчи-

Физическая химия

вающийся при температуре 700–800 °С, с небольшой площадью под гауссианом, полученным при аппроксимации кривой ДТГ. Эта вода, вероятно, соответствует влаге, образующейся при дегидратации концевых ОН-групп, находящихся далеко друг от друга.

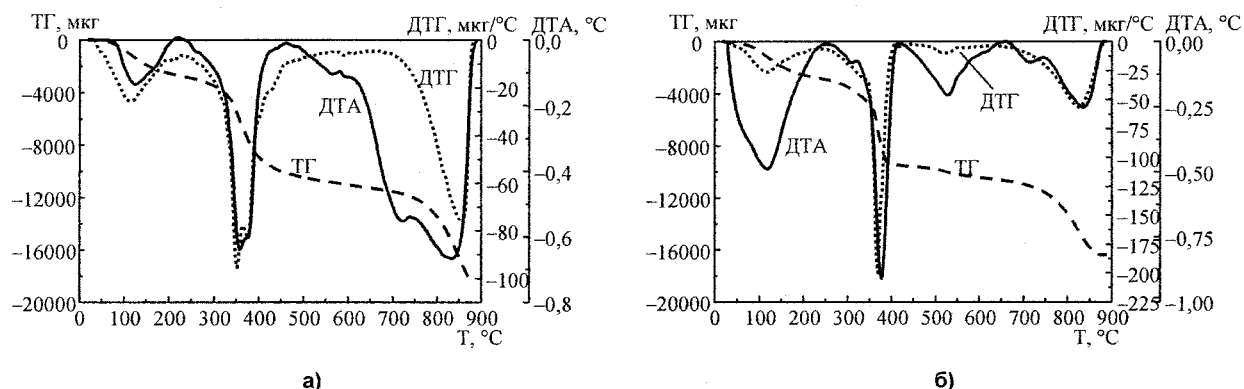


Рис. 2. Термограммы оксигидратов лантана, синтезированных при pH 8,5 (а) и при pH 8,2 (б), обладающие максимальными и минимальными сорбционными способностями

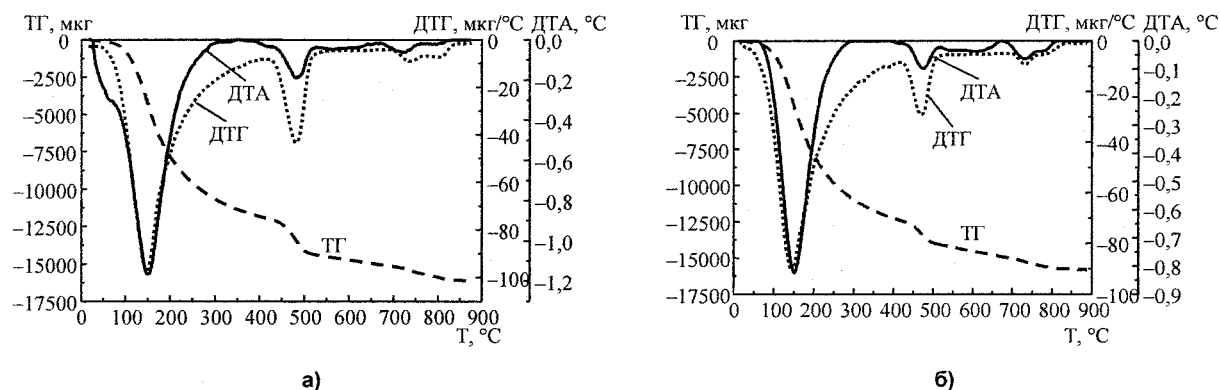


Рис. 3. Термограммы смешанных гелей, полученных «обратным» (а) и «прямым» (б) способами, обладающие максимальными и минимальными сорбционными способностями

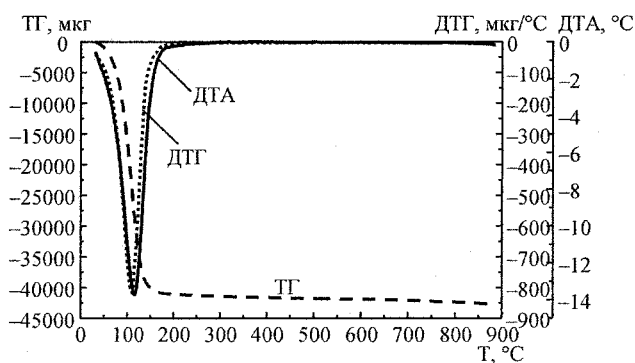


Рис. 4. Типичная термограмма силикагеля, полученного при pH 4 и 5

Анализ результатов термолитических и сорбционных исследований показывает, что образцы, отличающиеся максимальными сорбционными свойствами, имеют наибольшее количество химически связанной воды, отщепляющейся в интервале 420–600 °С. Вероятно, эта вода принадлежит сополимерным фрагментам, содержащим связи La–O–Si или La–OH–Si. Возможность образования таких связей подтверждается квантово-химическими расчётами [9].

Микроэлектронный анализ показывает, что полученный и «отмытый» смешанный гель состоит в основном из силикагеля с примесью лантаногеля. Отношение Si/La (в мольных долях) в образцах, полученных «прямым» способом, составляет $\approx 8/1$, «обратным» – $\approx 5/1$. На электронных микрофотографиях, сделанных в режиме упруго рассеянных электронов (рис. 5; светлые точки –

зёрна оксигидрата лантана), видно, что в образцах, полученных «обратным» способом, количество зёрен, содержащих оксигидрат лантана невелико; гель в основном представляет собой сополимер. В гелях, полученных «прямым» способом, зёрна оксигидрата лантана внедрены в непрерывную фазу силикагеля. Оксигидраты лантана, полученные в данных условиях, имеют много нестабильных малоупорядоченных участков, которые растворяются в нитрате лантана, что снижает сорбционные свойства геля [10].

Таблица 1

Результаты аппроксимации кривых ДТА и ДТГ индивидуальных оксигидратов лантана

Кривая	Параметры	Значения параметров аппроксимации																		
		Оксигидрат лантана, полученный при pH 8,5									Оксигидрат лантана, полученный при pH 8,2									
ДТА	$T_p, ^\circ\text{C}$	123,8	167,4	349,0	356,6	380,6	565,6	720,6	813	852,5	58,2	117,3	340,2	370,8	381,6	522,9	610,9	717,2	804,8	843,9
	$S, ^\circ\text{C}^2$	7,21	3,13	19,6	13,9	8,84	10,4	72,3	40,7	14,7	4,87	53,8	10,2	11,5	15,1	18,5	1,26	4,73	13,5	7,20
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	21,4	17,3	44,4	12,4	9,70	44,2	52,3	31,0	15,0	14,2	44,4	35,1	11,7	10,9	39,0	17,2	24,4	28,4	16,5
ДТГ	$T_p, ^\circ\text{C}$	112,4	179,1	353,6	365,8	377,8	589,9	798,2	838,3	862,3	113,9	191,2	341,6	367,7	382,1	519,2	630,3	751,2	807,0	838,8
	$S, \text{мкг}$	1,79	1,17	1,42	4,64	0,86	2,26	2,75	2,36	1,10	1,74	1,39	2,89	2,72	1,05	0,76	0,48	1,58	2,52	1,55
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	34,0	56,1	9,85	52,7	7,65	150	34,2	18,9	8,86	32,9	66,2	36,3	6,83	6,55	36,5	51,1	41,5	28,7	19,6

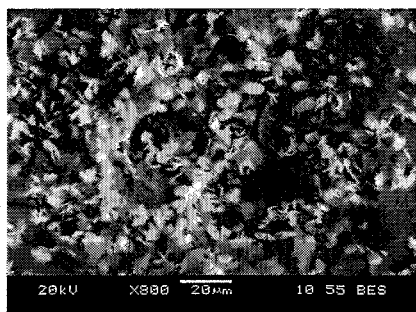
T_p – вершина, S – площадь, ΔT – полуширина кривой Гаусса.

Таблица 2

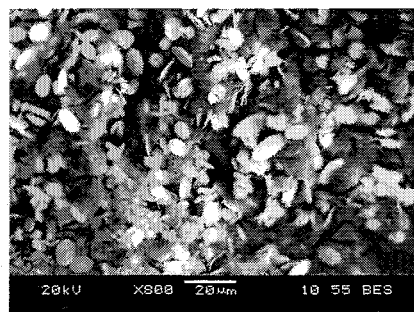
Результаты аппроксимации кривых ДТА и ДТГ смешанных гелей и индивидуального силикагеля

Кривая	Параметры	Значения параметров аппроксимации																	
		Смешанный гель ЛК, полученный при pH 6						Смешанный гель КЛ, полученный при pH 6						Силикагель					
ДТА	$T_p, ^\circ\text{C}$	142,0	151,5	192,5	438,0	482,4	578,1	719,3	792,8	151,3	218,4	340,7	472,6	593,0	653,4	797,7	98,6	117,5	
	$S, ^\circ\text{C}^2$	91,5	31,8	1,84	2,73	7,68	5,95	3,71	0,91	51,6	7,08	0,42	3,65	7,60	6,39	26,5	469,1	368,8	
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	61,9	21,8	12,2	28,7	17,8	52,0	24,9	17,5	28,9	26,9	13,7	18,5	43,2	23,8	44,1	32,4	16,8	
ДТГ	$T_p, ^\circ\text{C}$	141,0	147,6	194,1	278,4	478,8	601,3	752,5	808,2	144,4	201,7	269,3	472,8	602,6	735,6	783,6	95,5	110,4	
	$S, \text{мкг}$	4,75	0,28	3,27	4,48	1,88	0,51	1,04	0,07	5,27	2,91	4,10	1,07	2,00	0,21	0,16	22,2	19,3	
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	30,1	10,0	50,2	132	19,2	51,1	51,9	11,2	31,1	45,7	101	17,9	14,7	15,1	19,8	29,1	14,2	

Пояснения см. к табл. 1



а)



б)

Рис. 5. Электронные микрофотографии, сделанные в режиме упруго рассеянных электронов, смешанных гелей оксигидратов лантана и кремниевой кислоты, полученных «обратным» (а) и «прямым способом» (б)

При проведении «прямого» синтеза капли нитрата лантана попадают в среду силиката натрия с высоким pH. Этот pH выше pH_{oc} лантаногеля и ионы лантана гидролизуются и формируют зародыши оксигидрата. Если взаимодействие солей друг с другом невелико, то оксигидрат лантана формируется также, как и при получении индивидуального геля. Зёрна сформированного лантаногеля после смешения всех реагентов, оказываются внедрёнными в фазу силикагеля. При проведении «обратного» синтеза капли силиката натрия, попадая в нитрат лантана с низким pH, не успевают формировать зародыши поликремниевой кислоты в виду низкой скорости этой реакции при данных pH [11]. Вероятно, кремниевая кислота в начале процесса получения смешанного геля сополимеризуется с ионами лантана. При дальнейшем повышении pH маточного раствора скорость полимеризации кремниевой кислоты возрастает, что подавляет процесс сополимеризации. Непрореагировавший с силикатом натрия нитрат лантана начинает образовывать гранулы индивидуального лантаногеля, которые частично остаются в фазе смешанного геля, частично удаляются из образца при его промывке.

На рис. 6 показана морфология поверхности смешанных гелей. Образцы, полученные «обратным» способом, имеют в составе упорядоченные образования, гели, полученные «прямым» способом в основном состоят их неупорядоченных структур.

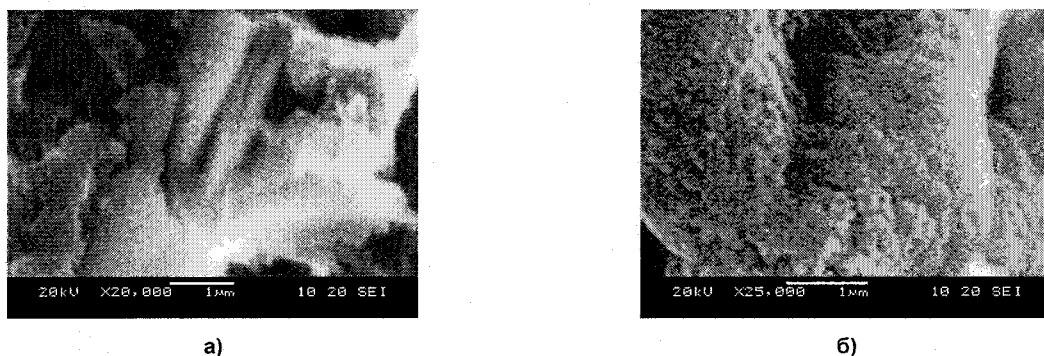


Рис. 6. Электронные микрофотографии, сделанные в режиме вторичных электронов, смешанных гелей оксигидратов лантана и кремниевой кислоты, полученных «обратным» (а) и «прямым способом» (б)

Выводы

Введение нитрата лантана в раствор метасиликата натрия приводит к образованию смешанных гелей, состоящих из зёрен оксигидрата лантана, «вкраплённых» в матрицу силикагеля. Такие гели в основном претерпевают деструкцию в растворе нитрата лантана. С ростом pH синтеза образцов склонность данных гелей к деструкции возрастает. Введение силиката натрия в раствор нитрата лантана приводит к формированию сополимера, хорошо сорбирующего ионы лантана. С ростом pH синтеза сополимеров сорбируемость ионов лантана увеличивается. Смешанные гели кремниевой кислоты и оксигидрата лантана содержат не менее 80 мол. % силикагеля.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (проект № 07-03-96056-р_урал_а).

Литература

1. Sheka, E.F. Computer modeling of amorphous silica structures / E.F. Sheka // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1993. – Vol. 50, № 1–2. – P. 389.
2. Sheka, E. From molecules to particles: Quantum-chemical view applied to fumed silica / E. Sheka, V. Khavryutchenko, E. Nikitina // *J. of Nanoparticle Research.* – 1999. – Vol. 1. – P. 71–81.
3. Матвейчук, Ю.В. Квантово-химическое исследование полимеризации в силикагеле и сополимеризации в гелях ортокремниевой кислоты с гидроксидами иттрия и лантана / Ю.В. Матвейчук, А.А. Лымарь, В.В. Авдин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* – 2009. – Вып. 1. – № 12 (145). – С. 42–48.
4. Лурье, Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. – М.: Химия, 1974. – 336 с.
5. Формирование оксигидратов иттрия и циркония в присутствии неионогенного ПАВ / В.В. Авдин, Т.В. Сафонова, А.А. Аксёнова, А.А. Лымарь // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* – 2010. – Вып. 3. – № 11 (187). – С. 66–71.
6. Сухарев, Ю.И. Синтез и периодичность свойств аморфного оксигидрата лантана / Ю.И. Сухарев, В.В. Авдин // *Журн. неорган. химии.* – 1999. – Т. 44, № 7. – С. 1071–1077.
7. Авдин, В.В. Сорбционные характеристики оксигидратов иттрия / В.В. Авдин, Ю.И. Сухарев // *Известия Челябинского научного центра УрО РАН.* – 2000. – Вып. 4. – С. 86–90.
8. Структурно-морфологические особенности оксигидрата иттербия / Ю.И. Сухарев, В.В. Авдин, М.Ю. Дрязгова, Л.Е. Артюшенко // *Известия Челябинского научного центра УрО РАН.* – 2002. – № 3. – С. 93–97.
9. Матвейчук, Ю.В. Квантово-химическое исследование полимеризации в силикагеле и сополимеризации в гелях ортокремниевой кислоты с гидроксидами иттрия и лантана / Ю.В. Матвейчук, А.А. Лымарь, В.В. Авдин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* – 2009. – Вып. 1. – № 12 (145). – С. 42–48.

10. Авдин, В.В. Взаимосвязь оптических, сорбционных и структурно-морфологических характеристик оксигидратов лантана / В.В. Авдин, Ю.И. Сухарев, Н.А. Гришинова // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2001. – Вып. 2. – С. 79–84.

11. Iler, R.K. The Chemistry of Silica / R.K. Iler. – New York: Wiley, 1979. – 866 p.

Поступила в редакцию 12 декабря 2009 г.

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF MIXED GELS OF SILICIC ACID AND LANTHANUM OXYHYDRATE

Mixed gels of silicic acid and lanthanum oxyhydrate prepared with different methods at various pH values have been investigated. It has been found that lanthanum nitrate addition to the sodium metasilicate solution leads to formation of mixed gels, consisting of lanthanum oxyhydrate grains impregnated into silica gel matrix. Such types of gels have low sorbtive capacity; grains of lanthanum oxyhydrate are prone to destruction in the sorbate. Addition of sodium metasilicate to the lanthanum nitrate solution leads to formation of copolymer that have high sorbtive capacity. At greater pH values of copolymer synthesis the sorbtive capacity of lanthanum ions increases and sorbtive capacity of grainy mixed gels decreases.

Ключевые слова: silica gel, lanthanum oxyhydrate, mixed gels, inorganic polymers, thermolysis, sorption properties.

Avdin Vyacheslav Victorovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, кафедра «Экология и природопользование», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: avdin@susu.ru

Alтынbaeva Lilija Sharifullova – Postgraduate Student, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Алтынбаева Лилия Шарифулловна – соискатель, кафедра «Экология и природопользование», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

Krivtsov Igor Vladimirovich – Postgraduate Student, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Кривцов Игорь Владимирович – аспирант, кафедра «Экология и природопользование», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ И КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНОМ ПОРЯДКЕ СМЕШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ

В.В. Авдин, И.В. Кривцов, Ю.В. Матвейчук

Представлены сорбционные свойства индивидуальных и смешанных цирконо- и силикагелей, полученных золь-гель методом при разных рН синтеза. Смешанные гели синтезированы с различным порядком ввода гелеобразующих компонентов в маточный раствор.

Сорбционные свойства полученных образцов изучены по отношению к ионам кальция и иттрия. Смешанные гели оксигидрата циркония и кремниевой кислоты обладают на порядок более высокой сорбционной ёмкостью, по сравнению с индивидуальными силикагелями и цирконогелями.

Ключевые слова: цирконогель, силикагель, смешанные гели, неорганические полимеры, сорбционные свойства.

Введение

Соединения на основе гидратированных оксидов кремния получили широкое распространение как в промышленных, так и в хозяйственно-бытовых целях. В то же время, недостатками данных сорбционных материалов являются невысокая селективность по отношению к катионам металлов, а также низкие показатели сорбции трёхвалентных металлов. Вследствие этого появилась необходимость модифицирования сорбентов на основе силикагеля. В последние несколько лет интенсивно изучаются смешанные гели кремниевой кислоты с оксигидратами (и оксидами) редких и редкоземельных элементов. Особенности данных материалов, в отличие от индивидуальных гелей, являются: повышенная термическая и химическая стабильность, механическая прочность, каталитическая активность, сорбционная селективность. Смешанные гели находят широкое применение также в производстве термостойкой керамики, щелочно-устойчивых стекол и гетерогенном катализе [1, 2]. Для получения смешанных оксигидратов кремния и циркония применяются такие методы, как механическое диспергирование компонентов при совместном присутствии [3], осаждение силикатов на цирконогеле, импрегнация циркония в силикатную матрицу [4]. Наиболее перспективной является золь-гель технология, позволяющая успешно контролировать свойства продукта [5].

Известно, что скорость гидролиза существенно влияет на структурообразование в золях и на последующие характеристики гелей. Чем выше степень пересыщения маточного раствора, тем меньше размер частиц образующихся зародышей и тем выше дисперсность и площадь поверхности, а, следовательно, и количество доступных сорбционных центров формирующихся гелевых частиц. Высокие степени пересыщения маточного раствора получаются при высоких скоростях гидролиза, поэтому быстрый гидролиз является наиболее распространённым общепринятым способом синтеза оксигидратных сорбентов [6].

В то же время количество доступных сорбционных центров определяется не только площадью поверхности гранул сорбента, но и структурой этих гранул. Квантово-химические расчёты показали, что гранулы с упорядоченной структурой имеют больше доступных сорбционных центров, чем неупорядоченные частицы. Наиболее приемлемыми способами замедления скорости гидролиза является снижение скорости смешения реагентов и использование низких концентраций гелеобразующих реагентов [7].

В данной работе исследованы сорбционные свойства индивидуальных и смешанных гелей оксигидратов циркония и кремниевой кислоты по отношению к ионам кальция и иттрия (III).

Эксперимент

Гели синтезировали гидролизом водных растворов метасиликата натрия и оксихлорида циркония. Конечные концентрации гелеобразующих веществ в маточном растворе (после смешения

всех компонентов) составили 0,05 моль/л. Значения концентраций реагентов выбрали минимальными, при которых образуется гель. Индивидуальные силикагели синтезировали введением соляной кислоты (0,2 М) в раствор метасиликата натрия до получения рН 6,0 и 7,0. За пределами диапазона 6...7 ед. рН при данной концентрации силиката натрия кремниевая кислота не образует гель. Индивидуальные цирконогели синтезировали введением раствора аммиака (0,2 М) в раствор оксихлорида циркония при рН 4,0, 6,0, 8,0 и 10,0.

Смешанные гели получали двумя способами: 1) введением оксихлорида циркония в маточный раствор, содержащий метасиликат натрия, 2) введением метасиликата натрия в маточный раствор, содержащий оксихлорид циркония. Первый способ синтеза назвали «прямым», второй – «обратным». Мольное соотношение Si/Zr в маточном растворе составляло 1/1. рН синтеза смешанных гелей имел значения от 4 до 11 с шагом 1 ед. рН. Корректировку рН маточного раствора проводили после введения солей циркония и кремния растворами NaOH и HCl с концентрацией 0,2 моль/л. Синтезы осуществляли при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$); длительность смешения всех реагентов – 60 мин.

Все гели после проведения синтеза оставляли в маточном растворе для созревания на сутки, затем отфильтровывали и восьмикратно отмывали водой до отрицательной реакции на противоионы исходных солей, что проверяли по стандартным методикам [8]. Образцы сушили в эксикаторе над плавленным хлоридом кальция до постоянной массы (около 5 мес.). Для всех перечисленных условий получено не менее 3 образцов. Квалификация всех использованных реактивов – не ниже ХЧ. Кроме силикагелей, полученных нами, для сравнения изучили свойства промышленных силикагелей марок КСМГ и КСКГ, которые также довели до постоянной массы в эксикаторе.

Сорбционные свойства изучили стандартным методом изомолярных серий. В качестве сорбатов использовали нитрат иттрия и хлорид кальция, в которые для постоянной ионной силы добавляли нитрат и хлорид калия соответственно. Концентрации растворов нитрата иттрия и хлорида кальция определяли трилометрическим способом с индикаторами соответственно ксилеоловым оранжевым и мурексидом. Контроль рН производили с помощью иономера И-120.2.

Обсуждение результатов

На рис. 1 показаны изотермы сорбции ионов кальция и иттрия образцами индивидуальных гелей оксигидрата циркония (Ц) и кремниевой кислоты (К), полученными при различных рН, а также промышленными силикагелями марок КСМГ и КСКГ. Закономерности изменения сорбционных свойств при варьировании рН синтеза в целом одинаковы для обоих ионов. Лучшими сорбционными свойствами среди индивидуальных гелей обладают силикагели, полученные при рН 7. Цирконогели, полученные при рН 8, обнаруживают аномальное, в сравнении с остальными образцами, снижение сорбции ионов с возрастанием концентрации сорбата. Для цирконогелей, полученных при других рН, наблюдается необычная закономерность роста сорбционных свойств в ряду рН синтеза: 6, 4, 10.

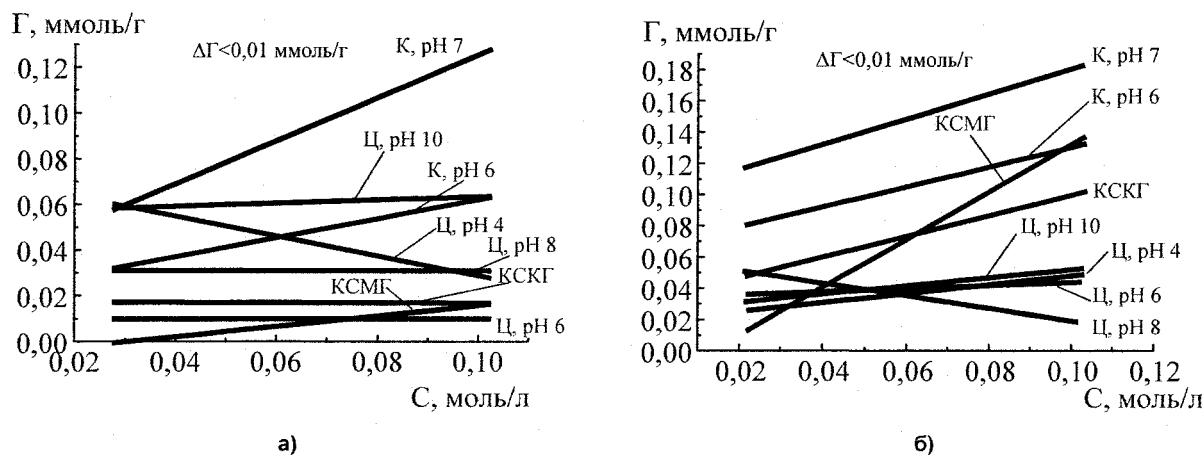


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов кальция (а) и иттрия (б) на образцах индивидуальных гелей оксигидрата циркония (Ц) и кремниевой кислоты (К), полученных при разных рН маточного раствора

Физическая химия

Силикагели, полученные в указанных условиях, обладают значительно большей сорбционной ёмкостью к обоим изученным ионам, чем промышленные образцы марок КСМГ и КСКГ. В целом силикагели сорбируют ионы иттрия в 1,5–2 раза больше, чем ионы кальция. На цирконогелях сорбируемость обоих исследованных ионов примерно одинакова.

Изотермы сорбции ионов кальция и иттрия на образцах смешанных гелей кремниевой кислоты и оксигидрата циркония, полученных «прямым» (обозначены на рисунках «КЦ») и «обратным» (обозначены «ЦК») способом, представлены на рис. 2 и 3. Смешанные гели, в отличие от индивидуальных, сорбируют ионы кальция в среднем в 1,5 раза больше, чем ионы иттрия. В целом сорбционная ёмкость смешанных гелей почти на порядок выше, чем индивидуальных.

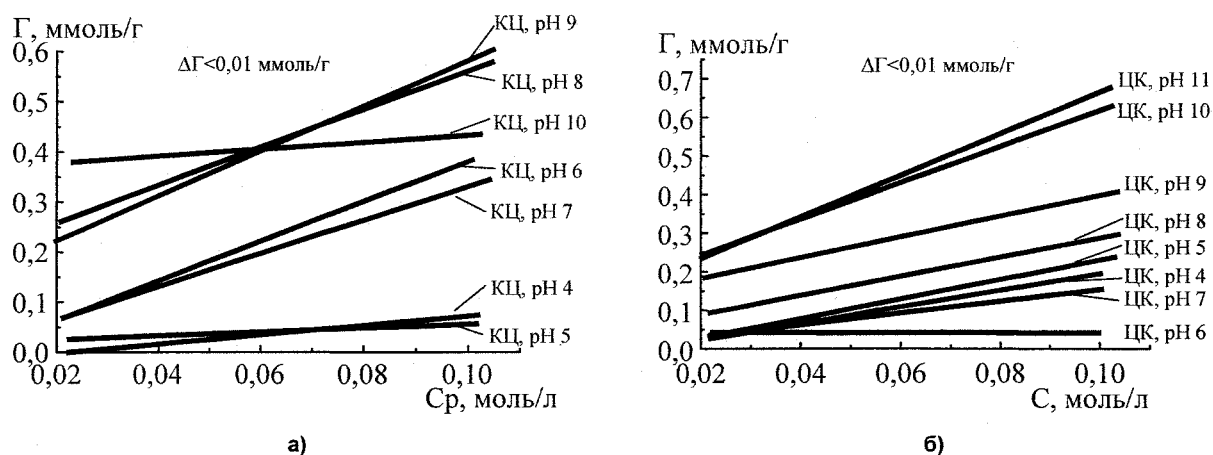


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов кальция на образцах смешанных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты, полученных «прямым» (а) и «обратным» (б) способами

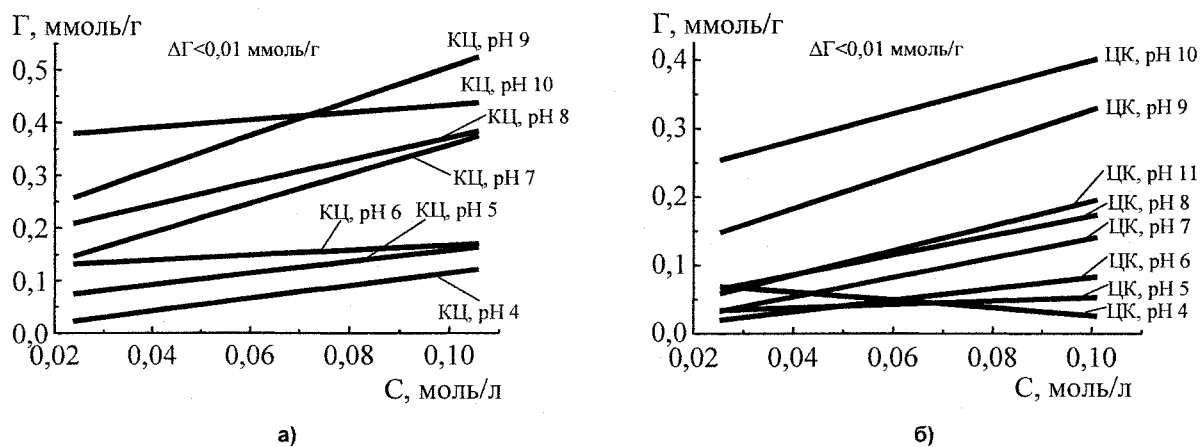


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов иттрия на образцах смешанных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты, полученных «прямым» (а) и «обратным» (б) способами

С ростом pH синтеза смешанных гелей для обоих способов синтеза характерно увеличение сорбционных свойств, что является вполне закономерным. Как известно из литературных источников [9], сорбционные свойства во многом определяются зарядом поверхности сорбирующего материала, который формируется на стадии синтеза. Если pH маточного раствора ниже точки нулевого заряда ($pH_{\text{тнз}}$) – заряд поверхности цирконогеля положительный, если выше – отрицательный. По данным, приведённым в работе [10], $pH_{\text{тнз}}$ воздушно-сухих цирконогелей имеет значение менее 6,5. При положительном заряде поверхности, цирконогель обладает анионообменными свойствами, а при отрицательном – катионообменными. У силикагеля подобного перехода не наблюдается, он обладает только катионообменными свойствами [9]. Таким образом, pH маточного раствора, имеющий значения выше $pH_{\text{тнз}}$ цирконогеля, увеличивает сорбционные свойства смешанных гелей по отношению к катионам.

В оксигидратных материалах, как известно [9], поглощение ионов протекает не только по ионообменному, но и по сорбционному механизму, при котором ионы образуют мостиковые свя-

зи с матрицей геля, используя ОН-группы. По данным Кеперта [11], соединения циркония в диапазоне $\text{pH} = 9 \dots 10$ представлены главным образом гидроксокомплексами. Согласно исследованиям Бееса и Мезмера [12], в интервале $\text{pH} = 9,0 \dots 11,0$ оксигидрат кремния наиболее богат фрагментами $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_6^{2-}$ и $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$, содержащими максимальное количество доступных ОН-групп. Следовательно, максимумы сорбции катионов иттрия и кальция на смешанных гелях, полученных при $\text{pH} 9,0$ и $10,0$, связаны также с наибольшим количеством доступных ОН-групп.

Сорбционные способности смешанных гелей существенным образом зависят как от способа введения реагентов в маточный раствор, так и от вида сорбата, и от его концентрации. В наибольшей степени эти зависимости наблюдаются для смешанных гелей, полученных при низких pH маточного раствора. Например, образцы, синтезированные при $\text{pH} 4$ «обратным» способом, при концентрации сорбата $0,02$ моль/л адсорбируют ионы иттрия в 5 раз больше, чем ионы кальция, а при концентрации сорбата $0,10$ моль/л соотношение количества сорбированных ионов изменяется на обратное. Наименьшая сорбируемость ионов кальция на смешанных гелях, полученных «прямым» способом, наблюдается для образцов, синтезированных при $\text{pH} 4$ и 5 , а на гелях, полученных «обратным» способом – при $\text{pH} 6$ и 7 . Поскольку представленные изотермы получены на нескольких гелях, синтезированных в одинаковых условиях, можно считать, что наблюдаемые закономерности связаны со структурными особенностями смешанных гелей, которые обусловлены различными путями их структурирования.

При «прямом» порядке введения реагентов в начале процесса капли раствора оксихлорида циркония попадают в маточный раствор, имеющий pH около 12 . В этих условиях протекает интенсивный гидролиз иона цирконила с образованием зародышей оксигидрата циркония. Так как раствор оксихлорида циркония имеет pH около 1 , его введение постепенно снижает pH маточного раствора. При этом скорость образования новых зародышей оксигидрата циркония постепенно уменьшается, а скорость их роста увеличивается. Одновременно начинается полимеризация кремниевой кислоты, что препятствует агрегации зародышей оксигидрата циркония. Таким образом, в смешанном геле, полученном «прямым» способом, зёрна цирконогеля перемешаны с зёрнами силикагеля. При «обратном» способе синтеза капли силиката натрия попадают в маточный раствор с низким pH (менее 2). Согласно Айлеру [13], максимальная скорость гидролиза и полимеризации кремниевой кислоты наблюдается при $\text{pH} 10 \dots 11$, а при $\text{pH} < 2$ образование зародышей поликремниевой кислоты протекает очень медленно. В результате отрицательно заряженные силикат-ионы взаимодействуют с положительно заряженными ионами цирконила с образованием сополимерных структур. Возможность сополимеризации оксигидрата циркония и кремниевой кислоты подтверждается как расчётными [14], так и экспериментальными данными. В работе [15] методом ИК-спектроскопии обнаружено присутствие связей Si-O-Zr в смешанных оксигидратах кремния и циркония, полученных золь-гель методом.

Выводы

Образцы силикагелей, полученные при pH маточного раствора 7 и минимальных концентрациях реагентов, обеспечивающих гелеобразование, обладают на порядок более высокими сорбционными свойствами, чем промышленные силикагели марок КСМГ и КСКГ. Индивидуальные силикагели, полученные при одинаковых pH маточного раствора, адсорбируют ионы иттрия в $1,5$ – 2 раза больше, чем ионы кальция. Индивидуальные цирконогели при прочих равных условиях адсорбируют ионы кальция и иттрия примерно одинаково. Смешанные гели, полученные при одинаковых pH , независимо от порядка введения гелеобразующих реагентов в маточный раствор, адсорбируют ионы кальция в $1,5$ раза больше, чем ионы иттрия. Максимальными сорбционными свойствами обладают смешанные гели, полученные при $\text{pH} 9 \dots 10$. Смешанные гели обладают почти на порядок более высокой сорбционной ёмкостью, чем индивидуальные гели при прочих равных условиях.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, г/к № $16.740.11.0332$.

Литература

1. Mubarack Ali, M. Synthesis and surface characterization of alumina-silica-zirconia nanocomposite ceramic fibres on aluminium at room temperature / M. Mubarack Ali, V. Raj // *Applied Surface Science*. – 2010. – Vol. 256. – P. 3841–3855.
2. The effect of aluminium sources on synthesis of low expansion glass-ceramics in Lithia-alumina-silica system by sol-gel route / L. Xia, Guang Wu Wen, Liang Song et al. // *Journal of Non-crystalline Solids*. – 2009. – Vol. 355. – P. 2349–2354.
3. Preparation of Catalysts / P. Courty, C. Marcilly, B. Delmon et al. – Amsterdam: Elsevier, 1976. – 119 p.
4. Bergna, H.E. Colloidal Silica. Fundamentals and Application / H.E. Bergna, W.O. Roberts. – Boca Raton: Taylor and Francis. – 2006. – 895 p.
5. Sorption mechanism for Cs⁺, Co²⁺ and Eu³⁺ on amorphous zirconium silicate as cation exchanger / I.M. El-Naggar, E.A. Mowafy et al. // *Solid State Ionics*. – 2007. – Vol. 178. – P. 741–747.
6. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учеб. пособие / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига». – 2007. – 310 с.
7. Особенности структурообразования оксигидратов тяжёлых металлов при малых скоростях формирования гелей / В.В. Авдин, А.А. Лымарь, А.В. Батист и др. // *Журн. структур. химии*. – 2007. – Т. 48, № 4. – С. 796–801.
8. Лурье, Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. – М.: Химия, 1974. – 336 с.
9. Amphlett, C.B. Inorganic Ion Exchangers / C.B. Amphlett. – Amsterdam: Elsevier, 1964. – P. 180.
10. Печенюк, С.И. Сорбционные свойства цирконогелей / С.И. Печенюк, Е.В. Калинкина // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 1996. – № 11. – С. 2653–2657.
11. Kepert, D.L. The Early Transition Metals / D.L. Kepert. – London and New York: Academic Press, 1972. – 499 p.
12. Baes, C.F. The Hydrolysis of Cations / C.F. Baes, R.E. Mesmer. – New York: Wiley, 1976. – 113 p.
13. Iler, R.K. The Chemistry of Silica / R.K. Iler. – New York: Wiley, 1979. – 866 p.
14. Матвейчук, Ю.В. Квантово-химическое исследование полимеризации в силикагеле и сополимеризации в гелях ортокремниевой кислоты с гидроксидами иттрия и лантана / Ю.В. Матвейчук, А.А. Лымарь, В.В. Авдин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2009. – Вып. 1. – № 12 (145). – С. 42–48.
15. Kongwudthiti, S. The influence of Si–O–Zr bonds on the crystal-growth inhibition of zirconia prepared by the glycothermal method / S. Kongwudthiti, P. Praserttham, W. Tanakulrungsank, M. Inoue // *Journal of Material Processing Technology*. – 2003. – № 136. – P. 186–189.

Поступила в редакцию 20 августа 2010 г.

SORPTION PROPERTIES OF MIXED ZIRCONIUM OXYHYDRATE AND SILICIC ACID GELS, PREPARED WITH DIFFERENT MIXING METHODS

Sorption properties of individual and mixed zircono- and silicagels, prepared by the sol-gel method at various pH values of synthesis, have been described. Mixed gels have been synthesized while gel-forming reagents have been introduced into mother solution in different orders.

Sorption properties of synthesized samples have been investigated in relation to calcium and yttrium ions. Mixed zirconium oxyhydrate and silicic acid gels have sorptive capacity that is higher than individual zircono- and silicagels almost by the order of magnitude.

Keywords: zirconogel, silicagel, mixed gels, sorption properties, morphological properties, thermolysis, inorganic polymers.

Avdin Vyacheslav Victorovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, кафедра «Экология и природопользование», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: avdin@susu.ru

Krivtsov Igor Vladimirovich – Postgraduate Student, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Кривцов Игорь Владимирович – аспирант, кафедра «Экология и природопользование», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: zapasoul@gmail.com

Matveychuk Yuri Vasilievich – PhD (Chemistry), Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Матвейчук Юрий Васильевич – кандидат химических наук, кафедра «Экология и природопользование», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: diff@inbox.ru

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mn–Si

П.А. Николайчук, Т.И. Шаляпина, А.Г. Тюрин, Т.В. Мосунова

Проведён термодинамический анализ химических и фазовых равновесий в системе Mn–Si. Построены фазовая диаграмма Mn–Si–O и диаграмма потенциал – pH системы Mn–Si–H₂O при 25 °С. С точки зрения термодинамики проанализированы процессы низкотемпературного окисления марганец-кремниевых сплавов на воздухе и в водных средах.

Ключевые слова: силициды марганца, низкотемпературное окисление, химическая устойчивость, коррозионно-электрохимическое поведение, диаграммы потенциал – pH, электрохимическая устойчивость.

Введение

Марганец в сплаве с кремнием используется в производстве рельсовой и конструкционной стали, им легируют сплавы на основе алюминия, магния и меди. Силикомарганец – ферросплав, основные компоненты которого железо, кремний и марганец, используется при выплавке стали как раскислитель и легирующая присадка [1].

Известно [2], что сплавы кремния с переходными металлами, в том числе и с марганцем, обладают необычным комплексом магнитных, электрических, механических свойств, а также высоким химическим сопротивлением и поэтому являются перспективными электродными материалами. Однако указанные свойства сильно различаются в зависимости от природы металлического компонента и его содержания в сплаве. Имеющиеся экспериментальные данные об электрохимическом поведении силицидов марганца [3] не охватывают весь возможный ряд силицидов и все возможные среды. Поэтому анализ коррозионно-электрохимического поведения сплавов марганца с кремнием различного состава представляет безусловный интерес. Кроме того, понимание термодинамических аспектов электрохимической устойчивости системы Mn–Si важно для дальнейшего изучения более сложных систем, например, системы Fe–Mn–Si.

Цель данного исследования – с точки зрения термодинамики рассмотреть вопрос электрохимической стойкости марганец-кремниевых сплавов в водных средах различного состава. В ходе решения этой задачи необходимо сначала разобраться с химическими и фазовыми равновесиями в системе Mn–Si и с механизмом окисления марганец-кремниевых сплавов кислородом воздуха.

Химические и фазовые равновесия в системе Mn–Si

Из анализа фазовой диаграммы состояния системы Mn–Si [4] следует, что при температуре 25 °С в системе существует семь интерметаллических фаз: Mn₁₁Si₁₉, MnSi, Mn₅Si₃, Mn₅Si₂, Mn₃Si и две фазы переменного состава – ν (Mn₉Si₂) и R(Mn₆Si). Кроме того, возможно образование твёрдого раствора кремния в α -марганце с кубической решёткой (α -фаза). Область нестехиометрии ν -фазы очень мала, поэтому при термодинамическом моделировании она будет считаться чистым силицидом Mn₉Si₂. По данным [5], R-фаза в точке, соответствующей равновесию с α -фазой, имеет состав Mn_{0,85}Si_{0,15}.

В литературе [5–9] имеется множество справочных данных об энергиях Гиббса образования силицидов марганца (табл. 1). Эти данные часто противоречивы, а для некоторых соединений они и вовсе отсутствуют. Поэтому появляется необходимость в проведении термодинамической оценки недостающих величин. Такая оценка была проведена с использованием формул Миедымы [8] и Истмена [10], а также с помощью метода Горичева [11]. При этом интерполяционная формула Лагранжа, используемая в этом методе, была модифицирована авторами таким образом, чтобы в качестве исходных данных в ней можно было использовать энергии Гиббса образования нескольких (а не только двух, как в оригинале) соединений. Модифицированный вариант расчётной формулы выглядит следующим образом:

$$\Delta_f G_{298}^{\circ} (M_{a_x} A_{b_x}) = b_x \sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta_f G_{298}^{\circ} (M_{a_i} A_{b_i})}{b_i} \cdot \prod_{j \neq i} \frac{a_j (a_j b_x - a_x b_j)}{a_x (a_j b_i - a_i b_j)} \right) \quad (1)$$

Здесь n – количество энергий Гиббса образования бинарных соединений, принимаемых в качестве достоверных исходных данных; $M_{a_i} A_{b_i}$ – формулы этих соединений (M – металл, A – атом более электроотрицательного элемента, a_i и b_i – индексы при атомах M и A в соединении, соответственно); $M_{a_x} A_{b_x}$ – формула соединения, энергию Гиббса образования которого нужно оценить, a_x и b_x – индексы при атомах M и A в нём.

В качестве исходных данных для расчётов по формуле (1) были выбраны энергии Гиббса образования силицидов $Mn_{11}Si_{19}$, $MnSi$, Mn_5Si_3 и Mn_3Si из [7], как наиболее достоверные, по мнению авторов.

Стандартные энергии Гиббса образования соединений из элементов

Таблица 1

Стандартные энергии Гиббса образования соединений ($\Delta_f G_{298}^{\circ}$), Дж/моль									Источ- ник
$Mn_{11}Si_{19}$	$MnSi$	Mn_5Si_3	Mn_5Si_2	Mn_3Si	Mn_9Si_2	$Mn_{0,85}Si_{0,15}$	$MnSiO_3$	Mn_2SiO_4	
-954 878	-77 932	-280 518	–	-104 397	–	–	-1 240 827	-1 629 818 -1 671 327	[6]
-892 500	-76 701	-278 892	–	-107 758	–	–	-1 240 552	-1 632 190	[7]
–	-59 290	-207 480	–	-72 260	–	–	–	–	[8]
–	-92 612	-343 444	–	-141 997	–	–	-1 347 490	-1 779 298	[9]
-998 905	-78 200	-284 920							
-965 780	-76 500	-273 120		-103 240					
-947 780	-68 100	-257 120		-104 500					
-935 780	-93 900	-230 720		-107 300					
-758 780	-74 700	-317 120		-134 100					
-344 780	-62 100	-243 520	–	-144 100	-222 880	-16 850	–	–	[5]
-997 960	-78 280	-280 520		-104 380					
-979 960	-95 680	-264 520		-107 180					
-967 960	-69 880	-238 120		-133 980					
-790 960	-76 480	-324 520		-143 980					
-376 960	-63 880	-250 920							
-281 944	-48 107	-158 711	-74 502	-23 546	87 218	6 045	–	–	*
-892 500	-76 701	-278 892	-207 269	-107 758	-230 761	-17 823	–	–	**
-892 500	-76 701	-343 444	-265 000	-133 500	-240 000	-17 850	-1 240 552	-1 632 190	***
Стандартные энергии Гиббса образования соединений ($\Delta_f G_{298}^{\circ}$), Дж/моль									Источ- ник
MnO	Mn_3O_4	Mn_2O_3	MnO_2	Mn_2O_7	SiO_2				
-362 770	-1 281 955	-879 280	-465 370	-262 940	-851 279				[6]
-363 326	-1 282 885	-879 865	-466 662	–	-854 243				[7]
–	–	–	–	–	-805 067				[15]
-363 326	-1 282 885	-879 865	-466 662	-262 940	-805 067				***

* – расчёт по формулам Миедемы [8] и Истмена [10];

** – расчёт по методу Горичева [11] с использованием формулы (1);

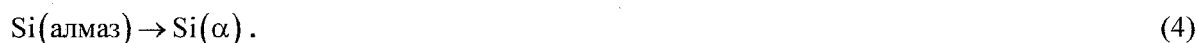
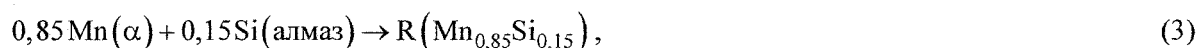
*** – окончательно скорректированные данные, используемые для дальнейших расчётов.

Результаты расчётов с использованием обоих методов также приведены в табл. 1. При этом результаты расчётов по формулам Миедемы и Истмена следует считать недостоверными, поскольку они слишком сильно отличаются от данных других источников.

Для термодинамического описания равновесия R-фазы с α -фазой рассмотрена реакция образования силицида $Mn_{0,85}Si_{0,15}$ из компонентов твёрдого раствора кремния в марганце:



которая может быть получена путём комбинирования следующих реакций:



$\Delta_r G_T^\circ$ реакции (3) – это, фактически, величина, равная $\Delta_f G_T^\circ(\text{Mn}_{0,85}\text{Si}_{0,15})$. По данным [5], она выражается уравнением $\Delta_f G_T^\circ(\text{Mn}_{0,85}\text{Si}_{0,15}) = -16700 - 0,5T$, Дж/моль. Однако с учётом того, что по выполненным расчётам $\Delta_f G_{298}^\circ(\text{Mn}_{0,85}\text{Si}_{0,15}) = -17823$ Дж/моль, это выражение было скорректировано:

$$\Delta_r G_T^\circ(3) = \Delta_f G_T^\circ(\text{Mn}_{0,85}\text{Si}_{0,15}) = -17700 - 0,5T, \text{ Дж/моль}. \quad (5)$$

$\Delta_r G_T^\circ$ реакции (4) есть энергия Гиббса фазового перехода кремния из кристаллической решётки алмаза в кубическую кристаллическую решётку. В литературе не имеется данных об этой величине, поэтому был предположен линейный характер её зависимости от температуры:

$$\Delta_r G_T^\circ(4) = \Delta_r G_T^\circ(\text{Si}(\text{алмаз}) \rightarrow \text{Si}(\alpha)) = aT + b, \text{ Дж/моль}. \quad (6)$$

Энергия Гиббса реакции (2) может быть выражена через энергии Гиббса реакций (3) и (4):

$$\Delta G_T^\circ(2) = \Delta G_T^\circ(3) - 0,15\Delta G_T^\circ(4) = (-0,5 - 0,15a)T + (-17700 - 0,15b). \quad (7)$$

Если принять R-фазу как чистое вещество $\text{Mn}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$ ($a_{\text{R}(\text{Mn}_{0,85}\text{Si}_{0,15})} = 1$), то, согласно уравнению изотермы химической реакции:

$$\Delta_r G_T^\circ(2) = -RT \ln K_p(2) = -RT \ln \frac{1}{a_{\text{Mn}(\alpha)}^{0,85} a_{\text{Si}(\alpha)}^{0,15}} = 0,85RT \ln a_{\text{Mn}(\alpha)} + 0,15RT \ln a_{\text{Si}(\alpha)}. \quad (8)$$

Активности компонентов α -фазы рассчитываются в рамках однопараметрического приближения обобщённой теории «регулярных» растворов [12]:

$$RT \ln a_{\text{Mn}(\alpha)} = RT \ln x_{\text{Mn}(\alpha)} + x_{\text{Si}(\alpha)}^2 \cdot Q_{12}(T). \quad (9)$$

$$RT \ln a_{\text{Si}(\alpha)} = RT \ln x_{\text{Si}(\alpha)} + x_{\text{Mn}(\alpha)}^2 Q_{12}(T). \quad (10)$$

где x – мольная доля, $Q_{12}(T)$ – энергия смешения компонентов раствора. Авторами предположен линейный характер её зависимости от температуры:

$$Q_{12}(T) = cT + d. \quad (11)$$

После подстановки в уравнение (8) выражений (7), (9), (10) и (11) и учёта того факта, что в твёрдом растворе $x_{\text{Mn}(\alpha)} = 1 - x_{\text{Si}(\alpha)}$, получается окончательное выражение:

$$0,15aT + 0,15b + c \left(0,85x_{\text{Si}(\alpha)}^2 + 0,15(1 - x_{\text{Si}(\alpha)})^2 \right) T + d \left(0,85x_{\text{Si}(\alpha)}^2 + 0,15(1 - x_{\text{Si}(\alpha)})^2 \right) + 17700 + 0,5T + 0,85RT \ln(1 - x_{\text{Si}(\alpha)}) + 0,15RT \ln x_{\text{Si}(\alpha)} = 0. \quad (12)$$

Задача сводится к определению неизвестных параметров a, b, c, d уравнения (12). Необходимые для расчёта значения мольных долей кремния в точках, отвечающих равновесию твёрдого раствора с R-фазой, сняты с диаграммы состояния системы Mn–Si [4] и представлены в табл. 2.

Таблица 2

Мольные доли кремния, отвечающие равновесию α -фазы с R-фазой при различных температурах [4]

T, K	473	523	573	623	673	723	773	823	873	903
$x_{\text{Si}(\alpha)}$	0,0485	0,0500	0,0510	0,0515	0,0530	0,0550	0,0565	0,0590	0,0610	0,0625

После подстановки данных табл. 2 в уравнение (12) получена система из 10 уравнений с 4 неизвестными (a, b, c, d). В литературе [8] имеются данные об энергиях Гиббса фазовых переходов кремния из решётки алмаза в решётки г.ц.к., о.ц.к. и г.п.у. В предположении, что при нормальной температуре энергия Гиббса фазового перехода кремния из решётки алмаза в кубическую решётку должна быть сравнимой с этими величинами и составлять приблизительно 40 КДж/моль, в систему было введено дополнительное одиннадцатое уравнение: $298a + b = 40\,000$, Дж/моль.

С помощью метода наименьших квадратов [13] из полученной системы составлена система нормальных уравнений, содержащая 4 уравнения с 4 неизвестными. Данная система была решена методом Крамера [14]. Получены следующие результаты (Дж/моль): $a = -174,66$; $b = 92\,049$; $c = 211,95$; $d = -219\,292$. Таким образом, проведена термодинамическая оценка температурных зависимостей энергии смешения компонентов твёрдого раствора Mn–Si и энергии Гиббса фазового перехода кремния из кристаллической решётки алмаза в кубическую решётку:

$$\Delta_r G_T^0(\text{Si(алмаз)} \rightarrow \text{Si}(\alpha)) = 92\,048 - 174,66T, \text{ Дж/моль}; \quad (13)$$

$$Q_{12}(\text{Mn–Si}) = -219\,292 + 211,95T, \text{ Дж/моль}. \quad (14)$$

Для того, чтобы определить мольную долю кремния в твёрдом растворе, отвечающую равновесию α -фазы с R-фазой, при комнатной температуре, уравнение (12) было решено относительно $x_{\text{Si}(\alpha)}$ при известных значениях параметров a, b, c, d и условия $T = 298$ К. Найденный корень уравнения $x_{\text{Si}(\alpha)} = 0,0456$. Активности компонентов твёрдого раствора в этой точке рассчитаны по формулам (9) и (10): $a_{\text{Mn}(\alpha)} = 0,8321, a_{\text{Si}(\alpha)} = 3,835 \cdot 10^{-28}$. Таким образом, можно прийти к заключению, что в области низких температур (вплоть до комнатной) кремний практически не растворяется в марганце.

Химическая устойчивость

В соответствии с видом диаграммы состояния системы Mn–O [4] возможно существование следующих оксидов марганца: MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂ и Mn₂O₇. Кремний образует только один оксид SiO₂. Также марганец и кремний могут образовывать смешанные оксиды (силикаты марганца) MnO·SiO₂ (MnSiO₃) и 2MnO·SiO₂ (Mn₂SiO₄). Стандартные энергии Гиббса образования вышеперечисленных веществ, имеющиеся в различных источниках [6, 7, 9, 15], представлены в табл. 1. Для оксидов и силикатов марганца авторы считают наиболее достоверными данные из базы [7], для кремнезёма – величину из справочника [15], поскольку именно это значение $\Delta_f G_{298}^0$ согласовано с экспериментально измеренным стандартным потенциалом кремниевого электрода ($\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Si(алмаз)} + 2\text{H}_2\text{O}$; $\varphi_{298}^0 = -0,857$ В).

Для того чтобы построить фазовую диаграмму Mn–Si–O, необходимо разобраться с механизмом окисления марганец-кремниевых сплавов и подобрать последовательность равновесий, реализуемых в системе, таким образом, чтобы для каждой следующей реакции равновесное давление кислорода в газовой фазе было больше, чем для предыдущей. Было обнаружено, что полученные из [7] и рассчитанные термодинамические характеристики силицидов марганца не позволяют сделать это корректно. Поэтому было принято решение произвести корректировку энергий Гиббса образования некоторых соединений в пределах доверительных интервалов их возможных справочных значений. Окончательно откорректированные и использованные во всех дальнейших расчётах данные представлены в табл. 1 в строке ***. Фазовая диаграмма Mn–Si–O при 25 °C изображена на рис. 1. Рассчитанные характеристики трёхфазных равновесий системы представлены в табл. 3.

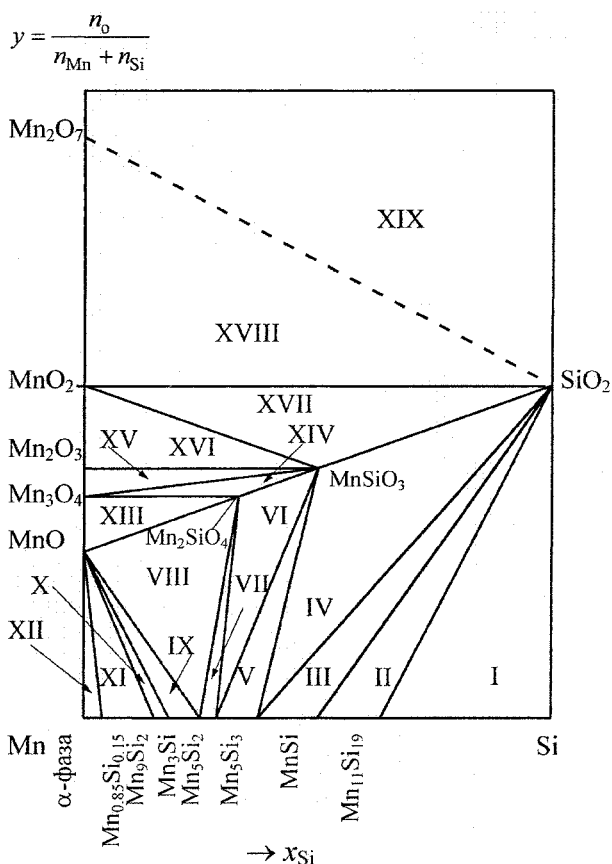


Рис. 1. Фазовая диаграмма Mn–Si–O при 25 °C

Характеристики трёхфазных равновесий системы Mn-Si-O при 25 °С

№ области	Равновесие	Уравнение реакции	P_{O_2} , атм	Равновесный состав фаз
I	Si(алмаз)-Mn ₁₁ Si ₁₉ -SiO ₂	Si(алмаз) + O ₂ = SiO ₂	$7,70 \cdot 10^{-142}$	$x_{Si} = 1; x_{Mn_{11}Si_{19}} = 1; x_{SiO_2} = 1$
II	Mn ₁₁ Si ₁₉ -MnSi-SiO ₂	Mn ₁₁ Si ₁₉ + 8O ₂ = 11MnSi + 8SiO ₂	$9,02 \cdot 10^{-141}$	$x_{Mn_{11}Si_{19}} = 1; x_{MnSi} = 1; x_{SiO_2} = 1$
III	MnSi-Mn ₅ Si ₃ -SiO ₂	5MnSi + 2O ₂ = Mn ₅ Si ₃ + 2SiO ₂	$2,50 \cdot 10^{-138}$	$x_{MnSi} = 1; x_{Mn_5Si_3} = 1; x_{SiO_2} = 1$
IV	Mn ₅ Si ₃ -MnSiO ₃ -SiO ₂	2Mn ₅ Si ₃ + 4SiO ₂ + 11O ₂ = 10MnSiO ₃	$3,81 \cdot 10^{-136}$	$x_{Mn_5Si_3} = 1; x_{MnSiO_3} = 1; x_{SiO_2} = 1$
V	Mn ₅ Si ₃ -Mn ₅ Si ₂ -MnSiO ₃	6Mn ₅ Si ₃ + 15O ₂ = 4Mn ₅ Si ₂ + 10MnSiO ₃	$5,36 \cdot 10^{-134}$	$x_{Mn_5Si_3} = 1; x_{Mn_5Si_2} = 1; x_{MnSiO_3} = 1$
VI	Mn ₅ Si ₂ -MnSiO ₃ -Mn ₂ SiO ₄	2Mn ₅ Si ₂ + 2MnSiO ₃ + 9O ₂ = 6Mn ₂ SiO ₄	$8,22 \cdot 10^{-133}$	$x_{Mn_5Si_2} = 1; x_{MnSiO_3} = 1; x_{Mn_2SiO_4} = 1$
VII	Mn ₅ Si ₂ -Mn ₃ Si-Mn ₂ SiO ₄	Mn ₅ Si ₂ + 2O ₂ = Mn ₃ Si + Mn ₂ SiO ₄	$3,01 \cdot 10^{-132}$	$x_{Mn_5Si_2} = 1; x_{Mn_3Si} = 1; x_{Mn_2SiO_4} = 1$
VIII	Mn ₃ Si-Mn ₂ SiO ₄ -MnO	2Mn ₃ Si + 5O ₂ = 2Mn ₂ SiO ₄ + 2MnO	$2,81 \cdot 10^{-131}$	$x_{Mn_3Si} = 1; x_{Mn_2SiO_4} = 1; x_{MnO} = 1$
IX	Mn ₉ Si ₂ -Mn ₃ Si-MnO	2Mn ₉ Si ₂ + 3O ₂ = 4Mn ₃ Si + 6MnO	$2,99 \cdot 10^{-131}$	$x_{Mn_9Si_2} = 1; x_{Mn_3Si} = 1; x_{MnO} = 1$
X	Mn _{0,85} Si _{0,15} -Mn ₉ Si ₂ -MnO	80Mn _{0,85} Si _{0,15} + 7O ₂ = 6Mn ₉ Si ₂ + 4MnO	$1,70 \cdot 10^{-128}$	$x_{Mn_{0,85}Si_{0,15}} = 1; x_{Mn_9Si_2} = 1; x_{MnO} = 1$
XI	α -Mn _{0,85} Si _{0,15} -MnO	2Mn(α) + O ₂ = 2MnO	$3,52 \cdot 10^{-128}$	$x_{Mn(\alpha)} = 0,9544;$
XII	α -MnO			$x_{Mn_{0,85}Si_{0,15}} = 1; x_{MnO} = 1$
XIII	MnO-Mn ₃ O ₄ -Mn ₂ SiO ₄	6MnO + O ₂ = 2Mn ₃ O ₄	$2,36 \cdot 10^{-68}$	$x_{MnO} = 1; x_{Mn_3O_4} = 1; x_{Mn_2SiO_4} = 1$
XIV	Mn ₃ O ₄ -Mn ₂ SiO ₄ -MnSiO ₃	6Mn ₂ SiO ₄ + O ₂ = 6MnSiO ₃ + 2Mn ₃ O ₄	$1,41 \cdot 10^{-38}$	$x_{Mn_3O_4} = 1; x_{MnSiO_3} = 1; x_{Mn_2SiO_4} = 1$
XV	Mn ₃ O ₄ -Mn ₂ O ₃ -MnSiO ₃	4Mn ₃ O ₄ + O ₂ = 6Mn ₂ O ₃	$1,32 \cdot 10^{-26}$	$x_{Mn_3O_4} = 1; x_{Mn_2O_3} = 1; x_{MnSiO_3} = 1$
XVI	Mn ₂ O ₃ -MnO ₂ -MnSiO ₃	2Mn ₂ O ₃ + O ₂ = 4MnO ₂	$1,82 \cdot 10^{-19}$	$x_{Mn_2O_3} = 1; x_{MnO_2} = 1; x_{MnSiO_3} = 1$
XVII	MnO ₂ -MnSiO ₃ -SiO ₂	2MnSiO ₃ + O ₂ = 2MnO ₂ + 2SiO ₂	$1,18 \cdot 10^{-11}$	$x_{MnO_2} = 1; x_{MnSiO_3} = 1; x_{SiO_2} = 1$
XVIII	MnO ₂ -Mn ₂ O ₇ -SiO ₂	4MnO ₂ + 3O ₂ = 2Mn ₂ O ₇	$2,18 \cdot 10^{78}$	$x_{MnO_2} = 1; x_{Mn_2O_7} = 1; x_{SiO_2} = 1$
XIX	Mn ₂ O ₇ -SiO ₂ -{O ₂ }			

Электрохимическая устойчивость

Основные химические и электрохимические равновесия в системе Mn-Si-H₂O при 25 °С и 1 атм (воздух) представлены в табл. 4. Для расчёта термодинамических характеристик равновесий с участием ионов в растворе использована информация о стандартных электродных потенциалах из справочника [15].

Диаграмма потенциал – рН системы Mn-Si-H₂O при 25 °С, 1 атм (воздух) и активностях ионов в растворе $a_i = 1$ моль/л изображена на рис. 2. На рис. 3 в увеличенном масштабе изображены сечения этой диаграммы в областях существования силицидов марганца.

Таблица 4
Основные химические и электрохимические равновесия в системе Mn-Si-H₂O при 25 °С и 1 атм (воздух)

№ линии	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В (н. в. э.) или pH раствора
1	2	3
a	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2; P_{\text{H}_2} \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ атм}$	0,186 – 0,0591pH
b	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}; P_{\text{O}_2} \approx 0,21 \text{ атм}$	1,219 – 0,0591pH
1	$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	– 0,857 – 0,0591pH
2	$\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	– 0,444 – 0,08865pH + 0,0148lg $a_{\text{SiO}_3^{2-}}$
3	$8\text{SiO}_2 + 11\text{MnSi} + 32\text{H}^+ + 32e^- = \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19} + 16\text{H}_2\text{O}$	– 0,841 – 0,0591pH
4	$8\text{SiO}_3^{2-} + 11\text{MnSi} + 48\text{H}^+ + 32e^- = \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19} + 24\text{H}_2\text{O}$	– 0,429 – 0,08865pH + 0,0148lg $a_{\text{SiO}_3^{2-}}$
5	$2\text{SiO}_2 + \text{Mn}_5\text{Si}_3 + 8\text{H}^+ + 8e^- = 5\text{MnSi} + 4\text{H}_2\text{O}$	– 0,805 – 0,0591pH
6	$2\text{SiO}_3^{2-} + \text{Mn}_5\text{Si}_3 + 12\text{H}^+ + 8e^- = 5\text{MnSi} + 6\text{H}_2\text{O}$	– 0,392 – 0,08865pH + 0,0148lg $a_{\text{SiO}_3^{2-}}$
7	$\text{SiO}_2 + \text{Mn}_5\text{Si}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Mn}_5\text{Si}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	– 0,653 – 0,0591pH
8	$\text{SiO}_2 + 5\text{Mn}_3\text{Si} + 4\text{H}^+ + 4e^- = 3\text{Mn}_5\text{Si}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	– 0,526 – 0,0591pH
9	$\text{SiO}_2 + \text{Mn}_9\text{Si}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 3\text{Mn}_3\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	– 0,441 – 0,0591pH
10	$7\text{SiO}_2 + 180\text{Mn}_{0,85}\text{Si}_{0,15} + 28\text{H}^+ + 28e^- = 17\text{Mn}_9\text{Si}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$	– 0,426 – 0,0591pH
11	$5\text{MnSiO}_3 + 22\text{H}^+ + 22e^- = \text{Mn}_5\text{Si}_3 + 2\text{SiO}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$	– 0,772 – 0,0591pH
12	$5\text{MnSiO}_3 + 18\text{H}^+ + 22e^- = \text{Mn}_5\text{Si}_3 + 2\text{SiO}_3^{2-} + 9\text{H}_2\text{O}$	– 0,922 – 0,04835pH – 0,00537lg $a_{\text{SiO}_3^{2-}}$
13	$5\text{MnSiO}_3 + 2\text{Mn}_5\text{Si}_2 + 30\text{H}^+ + 30e^- = 3\text{Mn}_3\text{Si}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$	– 0,741 – 0,0591pH
14	$\text{MnSiO}_3 + 3\text{Mn}_3\text{Si} + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Mn}_5\text{Si}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	– 0,690 – 0,0591pH
15	$3\text{MnSiO}_3 + 2\text{Mn}_9\text{Si}_2 + 18\text{H}^+ + 18e^- = 7\text{Mn}_3\text{Si} + 9\text{H}_2\text{O}$	– 0,652 – 0,0591pH
16	$\text{MnSiO}_3 + 20\text{Mn}_{0,85}\text{Si}_{0,15} + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Mn}_9\text{Si}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	– 0,644 – 0,0591pH
17	$3\text{Mn}_2\text{SiO}_4 + 18\text{H}^+ + 18e^- = \text{Mn}_5\text{Si}_2 + \text{MnSiO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$	– 0,723 – 0,0591pH
18	$\text{Mn}_2\text{SiO}_4 + \text{Mn}_3\text{Si} + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{Mn}_5\text{Si}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	– 0,715 – 0,0591pH
19	$3\text{Mn}_2\text{SiO}_4 + \text{Mn}_9\text{Si}_2 + 24\text{H}^+ + 24e^- = 5\text{Mn}_3\text{Si} + 12\text{H}_2\text{O}$	– 0,701 – 0,0591pH
20	$7\text{Mn}_2\text{SiO}_4 + 100\text{Mn}_{0,85}\text{Si}_{0,15} + 56\text{H}^+ + 56e^- =$ $= 11\text{Mn}_9\text{Si}_2 + 28\text{H}_2\text{O}$	– 0,696 – 0,0591pH
21	$\text{Mn}_2\text{SiO}_4 + \text{MnO} + 10\text{H}^+ + 10e^- = \text{Mn}_3\text{Si} + 5\text{H}_2\text{O}$	– 0,7004 – 0,0591pH
22	$3\text{MnO} + 2\text{Mn}_3\text{Si} + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Mn}_9\text{Si}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	– 0,7000 – 0,0591pH
23	$7\text{MnO} + 3\text{Mn}_9\text{Si}_2 + 14\text{H}^+ + 14e^- = 40\text{Mn}_{0,85}\text{Si}_{0,15} + 7\text{H}_2\text{O}$	– 0,659 – 0,0591pH
24	$\text{MnO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}(\alpha) + \text{H}_2\text{O}; a_{\text{Mn}(\alpha)} = 0,8321$	– 0,651 – 0,0591pH
25	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}(\alpha); a_{\text{Mn}(\alpha)} = 0,8321$	– 1,183 + 0,02955lg $a_{\text{Mn}^{2+}}$
26	$\text{MnSiO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	pH = 2,66 – 0,5lg $a_{\text{Mn}^{2+}}$
27	$\text{Mn}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{MnSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	pH = 6,51 – 0,5lg $a_{\text{Mn}^{2+}}$
28	$\text{MnO} + 2\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	pH = 8,99 – 0,5lg $a_{\text{Mn}^{2+}}$
29	$\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	pH = 13,94 + 0,5lg $a_{\text{SiO}_3^{2-}}$

1	2	3
30	$Mn_3O_4 + 2H^+ + 2e^- = 3MnO + H_2O$	0,230 – 0,0591pH
31	$Mn_3O_4 + 8H^+ + 2e^- = 3Mn^{2+} + 4H_2O$	1,825 – 0,2364pH – 0,08865 lg $a_{Mn^{2+}}$
32	$Mn_3O_4 + 3MnSiO_3 + 2H^+ + 2e^- = 3Mn_2SiO_4 + H_2O$	0,670 – 0,0591pH
33	$3Mn_2O_3 + 2H^+ + 2e^- = 2Mn_3O_4 + H_2O$	0,847 – 0,0591pH
34	$Mn_2O_3 + 6H^+ + 2e^- = 2Mn^{2+} + 3H_2O$	1,499 – 0,1773pH – 0,0591 lg $a_{Mn^{2+}}$
35	$2MnO_2 + 2H^+ + 2e^- = Mn_2O_3 + H_2O$	0,952 – 0,0591pH
36	$MnO_2 + SiO_2 + 2H^+ + 2e^- = MnSiO_3 + H_2O$	1,068 – 0,0591pH
37	$MnO_2 + SiO_3^{2-} + 4H^+ + 2e^- = MnSiO_3 + 2H_2O$	1,892 – 0,1182pH + 0,02955 lg $a_{SiO_3^{2-}}$
38	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,226 – 0,1182pH – 0,02955 lg $a_{Mn^{2+}}$
39	$MnO_2 + 4H^+ + e^- = Mn^{3+} + 2H_2O$	0,941 – 0,2364pH – 0,02955 lg $a_{Mn^{3+}}$
40	$Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$	$1,510 + 0,0591 \lg \frac{a_{Mn^{3+}}}{a_{Mn^{2+}}}$
41	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1,695 – 0,0788pH + 0,0197 lg $a_{MnO_4^-}$
42	$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = MnO_2 + 2H_2O$	2,249 – 0,1182pH + 0,02955 lg $a_{MnO_4^{2-}}$
43	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	$0,588 + 0,0591 \lg \frac{a_{MnO_4^-}}{a_{MnO_4^{2-}}}$

На диаграмме электрохимического равновесия системы Mn–Si–H₂O (рис. 2, 3) можно выделить 42 области термодинамической устойчивости различных фаз: I – α-фаза (Mn) + R-фаза (Mn_{0,85}Si_{0,15}) + ν-фаза (Mn₉Si₂) + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSi + Mn₁₁Si₁₉ + Si; II – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSi + Mn₁₁Si₁₉ + Si; III – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSi + Mn₁₁Si₁₉ + SiO₂; IV – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSi + SiO₂; V – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + SiO₂; VI – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + SiO₂; VII – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + SiO₂; VIII – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + SiO₂; IX – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + SiO₂; X – Mn³⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + SiO₂; XI – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSiO₃; XII – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + MnSiO₃; XIII – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + MnSiO₃; XIV – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + MnSiO₃; XV – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + MnSiO₃; XVI – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₂SiO₄; XVII – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₂SiO₄; XVIII – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₂SiO₄; XIX – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₂SiO₄; XX – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSi + Mn₁₁Si₁₉ + SiO₂; XXI – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSi + Mn₁₁Si₁₉ + SiO₃²⁻; XXII – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSi + SiO₂; XXIII – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSi + SiO₃²⁻; XXIV – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + SiO₂; XXV – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + SiO₃²⁻; XXVI – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSiO₃; XXVII – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + MnSiO₃; XXVIII – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₂SiO₄; XXIX – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₂SiO₄; XXX – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₂SiO₄ + MnO; XXXI – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₂SiO₄ + MnO; XXXII – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₂SiO₄ + MnO; XXXIII – Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₂SiO₄ + MnO; XXXIV – Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₂SiO₄ + Mn₃O₄; XXXV – Mn_{0,85}Si_{0,15} + MnSiO₃ + Mn₃O₄; XXXVI – Mn_{0,85}Si_{0,15} + MnSiO₃ + Mn₂O₃; XXXVII – Mn_{0,85}Si_{0,15} + MnSiO₃ + MnO₂; XXXVIII – Mn_{0,85}Si_{0,15} + MnO₂ + SiO₂; XXXIX – Mn_{0,85}Si_{0,15} + MnO₂ + SiO₃²⁻; XL – Mn_{0,85}Si_{0,15} + SiO₂ + MnO₄⁻; XLI – Mn_{0,85}Si_{0,15} + MnO₄²⁻, SiO₃²⁻; XLII – Mn_{0,85}Si_{0,15} + MnO₄⁻, SiO₃²⁻.

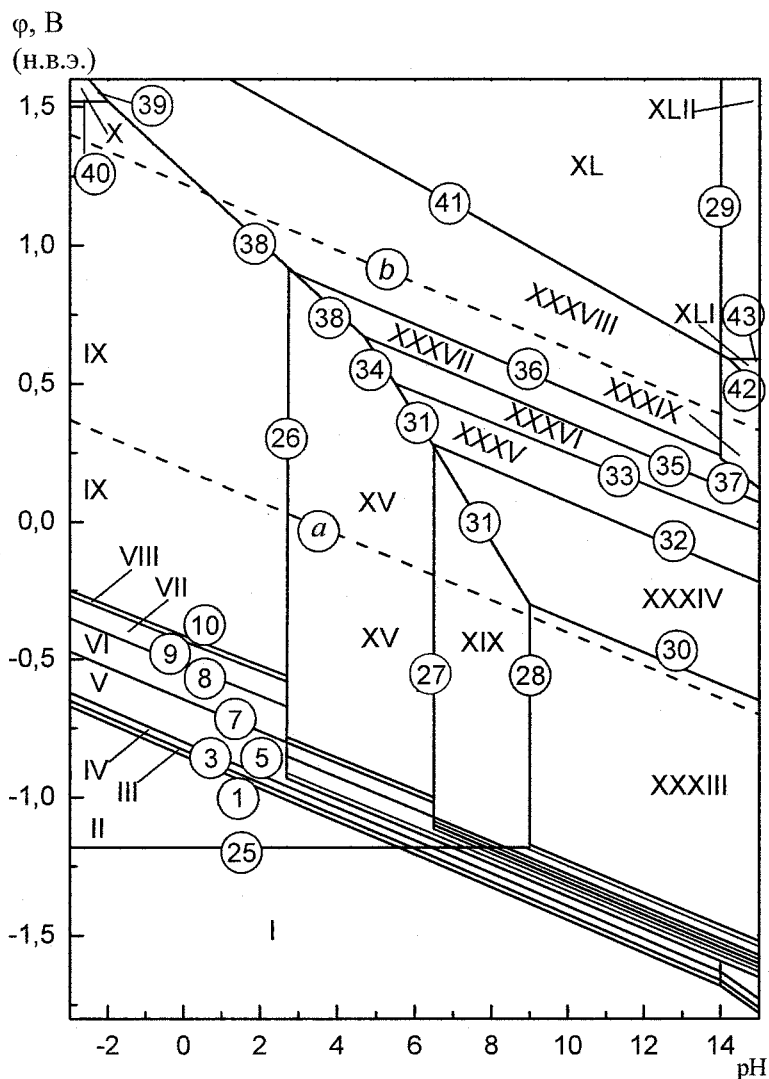


Рис. 2. Диаграмма потенциал – pH системы Mn-Si-H₂O при 25 °С, 1 атм (воздух) и $a_i = 1$ моль/л

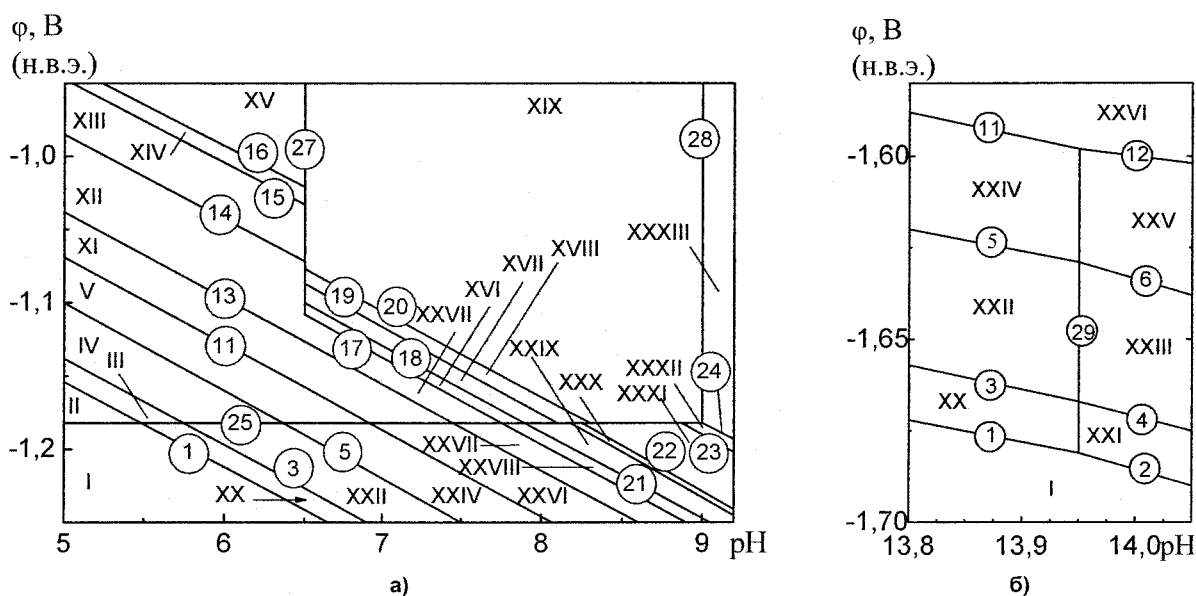


Рис. 3. Сечение диаграммы потенциал – pH системы Mn-Si-H₂O при 25 °С, 1 атм (воздух) и $a_i = 1$ моль/л
в области существования: а) силицидов марганца; б) ионов SiO_3^{2-}

Обсуждение результатов

Анализируя фазовую диаграмму Mn–Si–O, можно прийти к следующим выводам: окисление марганец-кремниевых сплавов начинается при давлениях кислорода в газовой фазе выше $7,70 \cdot 10^{-142}$ атм. Поскольку для окисления MnO_2 до Mn_2O_7 необходимо давление кислорода, равное $2,18 \cdot 10^{78}$ атм, то окисление на воздухе ($P_{O_2} = 0,21$ атм) должно завершиться образованием оксидов MnO_2 и SiO_2 . Однако, поскольку в реальных условиях термодинамическое равновесие недостижимо, оксидная плёнка на сплавах может содержать и другие оксиды, а также силикаты марганца. Её конкретный состав будет очень сильно зависеть от содержания кремния в сплаве. Так, если кремния в сплаве не более 25 ат. % (его недостаточно для образования силицида Mn_3Si и силицидов с более высоким содержанием кремния), то наиболее вероятными продуктами окисления будут оксиды марганца и Mn_2SiO_4 . При увеличении содержания кремния в сплаве возможно образование в составе оксидной плёнки $MnSiO_3$ и SiO_2 .

Коррозионно-электрохимическое поведение марганец-кремниевых сплавов будет определяться кислотностью среды и установившимся в ней значением стационарного потенциала. В кислых средах будет наблюдаться селективная коррозия марганца, и переход его в раствор в виде катионов Mn^{2+} (области II–IX на рис. 2, 3), а кремниевая составляющая сплава будет окисляться до SiO_2 (в работе [3] это подтверждено экспериментально). В нейтральных и щелочных средах, в зависимости от содержания кремния в системе и конкретных условий, окисление может заканчиваться образованием силикатов Mn_2SiO_4 или $MnSiO_3$. Защитная плёнка из этих силикатов является более стойкой в химическом и электрохимическом плане, нежели SiO_2 , поскольку она не окисляется до SiO_3^{2-} .

Наличие множества различных справочных данных и необходимость оценивания и корректировки некоторых термодинамических величин не позволяют говорить о том, что предложенная авторами работы картина окисления марганец-кремниевых сплавов является окончательной и безусловно верной. Теория не даёт однозначного ответа по поводу некоторых конкретных равновесий, особенно в областях существования низших силицидов марганца. Несмотря на это общие закономерности коррозионно-электрохимического поведения системы Mn–Si выявлены, показано, что химическая и электрохимическая устойчивость марганец-кремниевых сплавов выше, чем таковая для чистых марганца и кремния, и что конкретный состав продуктов окисления определяется содержанием обоих компонентов в сплаве.

Выводы

1. Рассмотрены химические и фазовые равновесия в системе Mn–Si при 25 °С. Проведено согласование и прогнозирование термодинамических свойств компонентов системы, проведена оценка предельной растворимости кремния в марганце при комнатной температуре.

2. Построена фазовая диаграмма Mn–Si–O при 25 °С. Рассчитаны характеристики трёхфазных равновесий системы, показано, что химическая устойчивость сплавов системы Mn–Si определяется содержанием в сплаве обоих компонентов.

3. Построена диаграмма потенциал – рН системы Mn–Si–H₂O при 25 °С, 1 атм (воздух) и $a_i = 1$ моль/л. Показано, что в кислых средах первичная пассивационная плёнка на сплавах Mn–Si представляет собой чистый кремнезём. В нейтральных и щелочных средах она в зависимости от содержания кремния в сплавах может состоять как из чистых оксидов марганца и кремния, так и из силикатов марганца.

Литература

1. Силикомарганец: Большая Советская энциклопедия. – <http://slovari.yandex.ru/dict/bse/article/00070/96500.htm>
2. Гельд, П.В. Силициды переходных металлов четвёртого периода / П.В. Гельд, Ф.А. Сидоренко. – М.: Металлургия, 1971. – 582 с.
3. Шеин, А.Б. Электрохимическое поведение силицидов марганца в растворе серной кислоты / А.Б. Шеин, Е.Н. Зубова // Защита металлов. – 2005. – Т. 41, № 3. – С. 258–266.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ. / под ред. Н. П. Лекишева. – М.: Машиностроение, 2000. – Т. 3. – Кн. 1. – С. 361, 383, 698.

5. Физическая химия неорганических материалов: в 3 т. Т. 1. Термодинамика интерметаллидов и фазовые равновесия в металлических системах / В.Н. Ерёмченко [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1988. – 365 с.
6. Рузинов, Л.П. Равновесные превращения металлургических реакций / Л.П. Рузинов, Б.С. Гуляницкий. – М.: Металлургия, 1975. – 416 с.
7. Термические константы веществ: база данных / руководители проекта В.С. Иориш, В.С. Юнгман. – <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>
8. Термодинамика сплавов железа / Б.М. Могутов, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
9. Температурные зависимости приведённой энергии Гиббса некоторых неорганических веществ: альтернативный банк данных ASTRA. OWN / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. – Екатеринбург: УрОРАН, 1997. – 230 с.
10. Тюрин, А.Г. Термодинамический анализ образования фаз в процессах электролитического осаждения титана из водных растворов // Электрохимия. – 1990. – Вып. 26. – № 12. – С. 1599–1605.
11. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов: учеб. пособие для вузов – 2-е изд., стереотип. (перепеч. с изд. 1976 г.). – М: ООО ТИД «Альянс», 2006. – 472 с.
12. Тюрин, А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов: учеб. пособие. Ч. 1. Общие принципы. Высокотемпературное окисление. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2004. – 86 с.
13. Метод наименьших квадратов: энциклопедический проект «Наука». – http://ru.science.wikia.com/wiki/Метод_наименьших_квадратов
14. Метод Крамера: математическая энциклопедия. – <http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/149541>
15. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.

Поступила в редакцию 7 сентября 2010 г.

THERMODYNAMICS OF CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL STABILITY OF Mn–Si SYSTEM ALLOYS

The thermodynamical analysis of chemical and phase equilibria in Mn–Si system is performed. The Mn–Si–O phase diagram and the potential – pH diagram of Mn–Si–H₂O system at 25 °C are plotted. The processes of low temperature oxidation of manganese-silicon alloys in air and water environments are analyzed from the point of view of thermodynamics.

Keywords: manganese silicides, low temperature oxidation, chemical stability, corrosion-electrochemical behaviour, potential – pH diagrams, electrochemical stability.

Nikolaychuk Pavel Anatolyevich – Postgraduate Student, Analytical and Physical Chemistry Department, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Николайчук Павел Анатольевич – аспирант, кафедра аналитической и физической химии, химический факультет, ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет». 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: npa@csu.ru

Shalyapina Tatyana Igorevna – Graduated from Chelyabinsk State University in year 2010. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Шаляпина Татьяна Игоревна – выпускник ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет» 2010 года. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

Tyurin Aleksandr Georgievich – Dr. Sc. (Chemistry), Chief of Department, Analytical and Physical Chemistry Department, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Физическая химия

Тюрин Александр Георгиевич – д.х.н., заведующий кафедрой, кафедра аналитической и физической химии, химический факультет, ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет». 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: tag@csu.ru

Mosunova Tatyana Vladimirovna – PhD (Chemistry), Associate professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Мосунова Татьяна Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры «Экология и природопользование», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, проспект им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: wik22@inbox.ru

Химия конденсированного состояния

УДК 548.3+548.314+548.314.5

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРБОНАТОВ ДВУХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ ЩЗМ И 3d-ЭЛЕМЕНТОВ (Mn–Zn)

А.Г. Рябухин, О.Н. Груба

Использование рентгеноструктурных данных, уравнений математических моделей метаморфозы кристаллических структур и эффективных ионных радиусов позволило рассчитать структурные характеристики карбонатов двухзарядных катионов щелочноземельных металлов, 3d-элементов.

Ключевые слова: карбонаты, структурные характеристики, двухзарядные катионы, ионные радиусы.

Введение

Карбонаты являются основой многих осадочных пород, образующих не только громадные залежи магнезита, кальцита, мела, мрамора, известняка, но и горные хребты (Доломиты в Восточных Альпах). Им принадлежит важнейшая роль в промышленности и науке – огнеупоры, вяжущие, цементы и т. д. Карбонаты ЩЗМ часто включают ценные примеси – марганец, железо, кобальт и др. Так, Бакальское железорудное месторождение содержит до 40 % железа в виде сидерита FeCO_3 . Необходимость улучшения технологий переработки карбонатов, ресурсо- и энергосбережения очевидны и актуальны. Поэтому для использования математической модели расчета энтальпии кристаллической решетки возникает необходимость определения структурных характеристик, являющихся важнейшими в применяемой модели.

Методика расчетов

Основным положением математической модели метаморфозы кристаллических структур в квазикубическую [1] является вычисление параметра квазикуба (d) из объема элементарной ячейки исходной структуры V . Этот объем рассчитывается из параметров кристаллических решеток, он является чисто геометрической величиной [2, 3]

$$d = \sqrt[3]{V}. \quad (1)$$

Все линейные размеры приведены в ангстремах (10^{-8} см).

Далее расчет можно производить по методике, изложенной в [4]. Эта методика, подтвержденная многочисленными рентгеноструктурными данными для бинарных и более сложных веществ кубической сингонии, пригодна для вычислений параметров квазикубов.

Межструктурное (межцентровое К–А) расстояние r_p рассчитывается:

$$r_p = \alpha d. \quad (2)$$

Структурная постоянная α включает в себя (через константы) «память» об исходной структуре и структуре квазикуба [1]:

$$\alpha = \alpha_{\text{исх}} \alpha_{\text{кк}}. \quad (3)$$

Необходимый для дальнейших расчетов дебаевский радиус экранирования r_D [1]:

$$r_D = r_D^{\circ} f(z) f(c), \quad (4)$$

где r_D° – базовый дебаевский радиус. Наиболее вероятными значениями r_D° являются константы в дебаевских радиусах экранирования r_D° в структурах NaCl (18,159935), CaF_2 (15,418081), $\text{ZnS}_{\text{сф}}$ (17,581767) и другие в зависимости от исходной структуры [2].

Функция заряда $f(z)$ имеет общий вид

$$f(z) = \left(1 + \sqrt{z_K z_A - 1}\right). \quad (5)$$

Здесь z_K и z_A – заряды соответствующих частиц.

Химия конденсированного состояния

Функция структуры $f(c)$, как и α , содержит свои структурные коэффициенты $f_{исх}$ и $f_{кк}$:

$$f(c) = f_{исх} f_{кк}. \quad (6)$$

Критерием правильности расчетов может служить постоянство минимального радиуса аниона r_A° в соединениях, кристаллизующихся в любых сингониях. Величина r_A° не зависит от электронного строения частицы К и ее зарядности.

Минимальный радиус r_A° [4]:

$$r_A^\circ = -\frac{r_K r_D}{2(r_p - r_K)} + \left[\left(\frac{r_K r_D}{2(r_p - r_K)} \right)^2 + r_K r_D \right]^{1/2}. \quad (7)$$

Реальный радиус частицы А [4]:

$$r_A = \frac{r_K r_D r_A^\circ}{r_K r_D - (r_A^\circ)^2}. \quad (8)$$

Этот же радиус можно рассчитать по уравнению

$$r_A = r_p - r_K. \quad (9)$$

Результаты расчетов и их обсуждение

Математические модели расчета метаморфозы кристаллических структур в квазикубические [4] и эффективных ионных радиусов [2] позволяют произвести необходимые расчеты. CaCO_3 кристаллизуется по крайней мере в трех сингониях. Рассмотрим в первую очередь орторомбическую сингонию, в которой кристаллизуются (по литературным данным) Ca, Sr, Ba и Ra.

Орторомбическая сингония (карбонаты ЦЗМ, структура KNO_3 , Pnat-4)

Эта структура характеризуется тремя параметрами – длинами ребер a , b и c . Порядок расчетов рассмотрим на примере CaCO_3 (арагонит). Исходные данные: $a = 7,972$; $b = 5,797$; $c = 5,002$ [3].

1. Объем элементарной ячейки V [3, 4]:

$$V = a \cdot b \cdot c = 7,972 \cdot 5,797 \cdot 5,002 = 231,1709.$$

2. Параметр решетки квазикуба d :

$$d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{231,1709} = 6,13731.$$

3. Межструктурное (межцентровое) расстояние r_p [2].

Структурная постоянная α [1] включает структурную константу квазикуба $\alpha_{кк}$ и «память» об исходной структуре $\alpha_{исх}$:

$$\alpha = \alpha_{ОР} \alpha_{кк} = \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,459279.$$

В результате по ур. (2) получаем:

$$r_p = r(\text{Me}^{2+} - \text{CO}_3^{2-}) = 0,459279 \cdot 6,13731 = 2,81874.$$

4. Радиус структурной единицы $r(\text{CO}_3^{2-})$ [1]:

$$r(\text{CO}_3^{2-}) = r(\text{Me}^{2+} - \text{CO}_3^{2-}) - r(\text{Me}^{2+}) = 2,81874 - 1,01202 = 1,80672.$$

5. Дебаевский радиус экранирования r_D [1]. В рассматриваемом случае за базовый дебаевский радиус принят $r_D^\circ = r_D(\text{NaCl}) = 18,159935$.

$$\text{Функция заряда } f(z) = \left(1 + \sqrt{z_K z_A - 1}\right) = \left(1 + \sqrt{2 \cdot 2 - 1}\right) = 2,732051.$$

$$\text{Структурная функция } f(c) = f_{исх} f_{кк} = f_{ОР} f_{кк} = \frac{\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,333333.$$

Из ур. (4) получаем

$$r_D = 18,159935 \cdot 2,732051 \cdot 0,333333 = 16,537956.$$

6. Минимальный радиус карбонат-иона может быть рассчитан по ур. (7) [2]:

$$r_A^\circ = -\frac{1,01202 \cdot 16,537956}{2(2,81874 - 1,01202)} + \sqrt{21,45360 + 16,537956} = 1,54803.$$

Аналогичные расчеты проведены для других карбонатов. В табл. 1 размещены исходные (справочные) данные и результаты расчетов.

Таблица 1

Структурные характеристики карбонатов ЦЗМ (ОР, P_{нат}-4)

MeCO ₃ r(Me ²⁺) [2]	a, b, c [3, 5]	V	d ур. (1)	r _p ур. (2)	r(CO ₃ ²⁻)	r ^o (CO ₃ ²⁻)
1	2	3	4	5	6	7
Ca 1,01202	7,972 5,797 5,002	231,1709	6,13731	2,81874	1,80672	1,54803
Sr 1,15779	8,416 6,017 5,113	258,9176	6,37364	2,92728	1,76949	1,54803
Ba 1,35105	8,852 6,502 5,266	303,0830	6,71718	3,08505	1,73401	1,54803
Ra 1,38269	–	311,0742	6,77571	3,11194	1,72925	нет свед.

Полученные значения минимального радиуса карбонат-иона (колонка 7) совпадают и равны $r^\circ(\text{CO}_3^{2-}) = 1,54803$. Эта закономерность является подтверждением правильности проведенных расчетов, так как в соответствии с положениями модели эффективных ионных радиусов размеры катионов и минимальные радиусы анионов постоянны в любой кристаллической и электронной структурах [2].

Характеристики для RaCO₃ получены обратным ходом расчета с использованием вычисленного $r^\circ(\text{CO}_3^{2-})$. Аналогия с другими карбонатами ЦЗМ основывается на согласии расчетов их энтальпий образования [7].

Ромбоэдрическая сингония (карбонаты 3d-элементов, R $\bar{3}$ c-6)

Этой структуре соответствуют следующие соотношения параметров: $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$.

Порядок расчетов рассмотрим на примере MnCO₃.

Исходные данные: $a = b = 4,6787$; $c = 15,6354$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$ [5].

1. Объем элементарной ячейки V [2, 3] $V = \frac{1}{2} a^2 c \varphi(\alpha)$, где $\varphi(\gamma) = (1 - 3\cos^2 \gamma + 2\cos^3 \gamma)^{1/2}$:

$$V = \frac{1}{2} a^2 c \varphi(\alpha) = 0,5 \cdot 4,6787^2 \cdot 15,6354 \cdot 0,707107 = 125,7091.$$

2. Параметр решетки квазикуба d :

$$d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{125,7091} = 5,00944.$$

3. Межструктурное расстояние $r(\text{Mn}^{2+} - \text{CO}_3^{2-})$:

$$r_p = \alpha d = 0,48714 \cdot 5,00944 = 2,44030,$$

где структурная постоянная $\alpha = \alpha_{\text{РЭ-6}} \alpha_{\text{кк}} = \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot \frac{3}{4} = 0,48714$.

4. Реальный радиус карбонат-иона $r(\text{CO}_3^{2-})$ в составе кристаллической решетки MnCO₃:

$$r(\text{CO}_3^{2-}) = r(\text{Mn}^{2+} - \text{CO}_3^{2-}) - r(\text{Mn}^{2+}) = 2,44030 - 0,79959 = 1,64071.$$

Химия конденсированного состояния

5. Дебаевский радиус экранирования r_D . В рассматриваемой ромбоэдрической структуре в качестве составляющих можно выделить тетраэдрические фрагменты, поэтому за базовый дебаевский радиус принят $r_D^\circ = r_D(\text{ZnS}_{\text{эф}}) = 17,581767$.

$$\text{Функция заряда } f(z) = \left(1 + \sqrt{z_K z_A - 1}\right) = \left(1 + \sqrt{2 \cdot 2 - 1}\right) = 2,732051.$$

$$\text{Функция структуры } f(c) = f_{\text{РЭ-6}} f_{\text{КК}} = \frac{8}{3} \cdot (\sqrt{2} - 1) = 1,10457.$$

Тогда, дебаевский радиус экранирования по ур. (4) рассчитывается как $r_D = 17,581767 \cdot 2,732051 \cdot 1,10457 = 53,05720$.

6. Минимальный радиус карбонат-иона

$$r_A^\circ = -\frac{0,79959 \cdot 53,05720}{2(2,44030 - 0,79959)} + \sqrt{167,14744 + 42,42401} = 1,54803.$$

В табл. 2 приведены исходные (справочные) данные и результаты расчетов для карбонатов других 3d-элементов по вышеприведенной методике. Представленные результаты расчетов $r^\circ(\text{CO}_3^{2-})$ (колонка 7) практически совпадают между собой и значениями, полученными для карбонатов ЦЗМ (см. табл. 1).

Таблица 2

Структурные характеристики карбонатов 3d-элементов (РЭ, R $\bar{3}$ c-6)

MeCO_3 $r(\text{Me}^{2+})$ [2]	$a = b, c$ [5]	V	d ур. (1)	r_p ур. (2)	$r(\text{CO}_3^{2-})$	$r^\circ(\text{CO}_3^{2-})$
1	2	3	4	5	6	7
Mn 0,79959	4,7687 15,6354	125,7091	5,00944	2,44030	1,64071	1,54803
Fe 0,75152	4,6914 15,3398	119,3657	4,92372	2,39854	1,64702	1,54803
Co 0,73032	4,6916 14,9930	116,6771	4,88647	2,38039	1,65007	1,54802
Ni 0,69603	4,6437 14,7530	112,4769	4,82712	2,35148	1,65545	1,54802
Zn 0,71476	4,6576 15,0237	115,2274	4,86615	2,37050	1,65186	1,54804

Ромбоэдрическая сингония (карбонаты ЦЗМ и 3d-элементов, R $\bar{3}$ c-2)

Расчеты структурных характеристик карбонатов Mg и Ca (катионы с электронной структурой s^2p^6) и Mn–Zn (d^n), кристаллизующихся в ромбоэдрической сингонии, позволяют выяснить роль электронного строения катионов. Рассматриваемая структура характеризуется двумя параметрами решетки: длиной ребра $a = b = c$ и ромбическим углом $\alpha < 90^\circ$.

Порядок расчетов для карбонатов ЦЗМ рассмотрим на примере CaCO_3 (кальцит, исландский шпат). Исходные данные: $a = 6,3760$; $\alpha = 46^\circ 06'$ [3].

1. Объем элементарной ячейки V [2, 3] $V = a^3 \varphi(\alpha)$, где $\varphi(\alpha) = (1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)^{1/2}$:

$$V = a^3 \varphi(\alpha) = 6,3760^3 \cdot 0,473588 = 122,7568.$$

2. Параметр решетки квазикуба d :

$$d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{122,7568} = 4,96991.$$

3. Межструктурное расстояние $r(\text{Ca}^{2+} - \text{CO}_3^{2-})$.

$$\text{Структурная постоянная } \alpha = \alpha_{\text{РЭ-2}} \alpha_{\text{КК}} = \frac{4}{3} \cdot (\sqrt{2} - 1) = 0,552285, \text{ тогда}$$

$$r_p = \alpha d = 0,552285 \cdot 4,96991 = 2,74481.$$

4. Радиус карбонат-иона $r(\text{CO}_3^{2-})$ в составе кристаллической решетки CaCO_3 :

$$r(\text{CO}_3^{2-}) = r(\text{Ca}^{2+} - \text{CO}_3^{2-}) - r(\text{Ca}^{2+}) = 2,74481 - 1,01202 = 1,73279.$$

5. Дебаевский радиус экранирования r_D . Для катионов с общим электронным строением s^2p^6 за базовый дебаевский радиус принят $r_D^\circ = r_D(\text{NaCl}) = 18,159935$.

$$\text{Функция заряда } f(z) = (1 + \sqrt{z_K z_A} - 1) = (1 + \sqrt{2 \cdot 2} - 1) = 2,732051.$$

$$\text{Функция структуры } f(c) = f_{\text{PЭ-2}} f_{\text{КК}} = \left(\frac{2\sqrt{6}}{3} - 1 \right) \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,44759.$$

Тогда, дебаевский радиус экранирования по ур. (4) рассчитывается как

$$r_D = 18,159935 \cdot 2,732051 \cdot 0,44759 = 22,206856.$$

6. Минимальный радиус карбонат-иона в кальците

$$r_A^\circ = -\frac{1,01202 \cdot 22,206856}{2(2,74481 - 1,01202)} + \sqrt{42,053339 + 22,206856} = 1,54803.$$

Полученная величина $r^\circ(\text{CO}_3^{2-})$ совпадает с ранее рассчитанными. Результаты расчетов структурных характеристик карбоната магния (проведенные по той же схеме) представлены в табл. 3.

Таблица 3

Структурные характеристики карбонатов ЦЗМ и 3d-элементов (PЭ, R $\bar{3}$ c-2)

MeCO_3 $r(\text{Me}^{2+})$ [2]	a, α [5, 7]	V	d ур. (1)	r_p ур. (2)	$r(\text{CO}_3^{2-})$	$r^\circ(\text{CO}_3^{2-})$
1	2	3	4	5	6	7
Mg 0,71864	5,7593 48,20	97,3028	4,59947	2,54022	1,82158	1,54804
Ca 1,01202	6,3760 46,10	122,7568	4,96991	2,74481	1,73279	1,54803
Mn 0,79959	5,902 47,72	103,0407	4,68807	2,43599	1,63640	1,54803
Fe 0,75152	—	97,8097	4,60745	2,39398	1,64246	—
Co 0,73032	5,712*→ 5,723 48,23	95,986	4,57202	2,37569	1,64537	1,54803
Ni 0,69603	—	92,1060	4,51609	2,34651	1,65048	—

В расчеты структурных характеристик карбонатов 3d-элементов, кристаллизующихся в ромбоэдрической сингонии ($R\bar{3}c-2$), необходимо внести некоторые коррективы.

Во-первых, изменится значение структурной константы α :

$$\alpha = \alpha_{\text{PЭ-2}} \alpha_{\text{КК}} = \frac{3}{5} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 0,519615.$$

Для катионов с d-электронным строением характерно образование тетраэдрических фрагментов структур, поэтому дебаевский радиус экранирования базируется на величине $r_D^\circ = r_D(\text{ZnS}_{\text{сф}}) = 17,581767$ [2]. Так как за основу принята иная структура – сфалерит, то изменятся и

значения структурных коэффициентов в структурной функции $f(c) = f_{\text{PЭ-2}} f_{\text{КК}} = \frac{4}{3} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 1,154701$.

Проиллюстрируем схему расчетов структурных характеристик для карбонатов 3d-элементов, кристаллизующихся в данной сингонии, на примере MnCO_3 . Справочные данные: $a = 5,902$; $\alpha = 47,72$ [5]:

Химия конденсированного состояния

1. $V = a^3 \varphi(\alpha) = 5,902^3 \cdot 0,5012 = 103,0407$.
2. $d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{103,0407} = 4,66807$.
3. $r_p = \alpha d = 0,519615 \cdot 4,66807 = 2,43604$.
4. $r(\text{CO}_3^{2-}) = 2,43604 - 0,79959 = 1,63645$.
5. $r_D = 17,581767 \cdot 2,732051 \cdot 1,154701 = 55,465448$.
6. $r_A^\circ = -\frac{0,79959 \cdot 55,465448}{2(2,43604 - 0,79959)} + \sqrt{183,61768 + 44,34962} = 1,54803$.

Для карбонатов Fe, Co и Ni, кристаллизующихся в ромбоэдрической сингонии ($R\bar{3}c-2$), справочные данные по параметрам решеток отсутствуют. Однако в ряду соединений $3d$ -элементов наблюдаются аналогии в свойствах. Закономерности в изменении структурных характеристик явно обнаруживаются в результатах расчетов, приведенных в табл. 2. Это позволяет провести расчеты некоторых характеристик карбонатов $3d$ -элементов (неизученных экспериментально) обратным порядком, опираясь на их радиусы и величину $r^\circ(\text{CO}_3^{2-}) = 1,54803$. Исходные данные и результаты расчетов представлены в табл. 3.

Заключение

1. По уравнениям разработанных ранее математических моделей эффективных ионных радиусов и метаморфозы кристаллических структур в квазикубические рассчитаны структурные характеристики карбонатов щелочноземельных металлов (орторомбическая сингония $Rnm-4$, ромбоэдрическая сингония $R\bar{3}c-2$) и $3d$ -элементов Mn–Ni, Zn (ромбоэдрические сингонии $R\bar{3}c-6$ и $R\bar{3}c-2$). Вычислены межъядерные расстояния, радиусы карбонат-иона в различных структурах карбонатов.

2. Рассчитан минимальный радиус аниона $r^\circ(\text{CO}_3^{2-}) = 1,54803_{(1)}$ по рентгеноструктурным данным для 12 карбонатов, кристаллизующихся в различных структурах. Постоянство величины минимального радиуса аниона подтверждает адекватность используемых математических моделей экспериментальным (справочным) данным.

3. Количественно подтверждено высказанное положение о влиянии электронного строения катионов K^{2+} (s^2p^6 и d -элементы) на постоянные структуры α и дебаевский радиус экранирования r_D и, как следствие, на важнейшие характеристики – межструктурные расстояния r_p , размер противоионов $r(\text{CO}_3^{2-})$ в составе рассмотренных карбонатов.

Литература

1. Рябухин, А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – Вып. 9. – № 21(93). – 2007. – С. 3–6.
2. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: моногр. / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
3. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин; под ред. проф. Я.С. Уманского. – М.: ГИФМЛ, 1961. – 863 с.
4. Матюшенко, Н.Н. Кристаллические структуры двойных соединений: справочник. – М.: Metallurgia, 1969. – 303 с.
5. База данных ICSD.
6. Рябухин, А.Г. Математическая модель расчета стандартной энтальпии образования сложных (небинарных) родственных неорганических соединений / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – Вып. 3. – № 11(187). – 2010. – С. 91–95.
7. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1971. – Т. 1. – 1071 с.

Поступила в редакцию 07 июня 2010 г.

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF CARBONATES OF THE DOUBLE-CHARGED CATIONS AEM AND 3D-ELEMENTS (Mn–Zn)

Using of the X-ray diffraction data, the equations of mathematical models of a metamorphosis of crystalline structures and efficient ionic radiuses has allowed to calculate structural characteristics of carbonates of the double-charged cations of alkali-earth metals and 3d-elements.

Keywords: carbonates, structural characteristics, double-charged cations, ionic radiuses.

Ryabukhin Aleksandr Grigorevich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Рябухин Александр Григорьевич – доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: ryabukhin@inbox.ru

Gruba Oksana Nikolaevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Inorganic Chemistry Subdepartment. South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Груба Оксана Николаевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической химии, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: grox73@mail.ru

СТРУКТУРНЫЕ ФРАГМЕНТЫ СИЛИКАТОВ НА ОСНОВЕ *sp*-ЭЛЕМЕНТОВ

О.Н. Груба, Н.В. Германюк, А.Г. Рябухин

На базе моделей эффективных ионных радиусов и преобразования кристаллических структур в квазикубические рассчитаны структурные характеристики (межструктурные расстояния, размеры ионов) метасиликатов на основе *sp*-элементов. Показано, что во всех сингониях и структурах основной структурной единицей является ион SiO_3^{2-} с минимальным радиусом $1,92620_{(1)}$.

Ключевые слова: силикаты, структурная единица, структурные характеристики, ионные радиусы.

Основу литосферы Земли составляют изверженные силикатные и алюмосиликатные породы – базальт (~ 50 % SiO_2) и гранит (~ 70 % SiO_2 , ~ 15 % Al_2O_3) и продукты их превращений вплоть до осадочных пород. Метаморфизованные и осадочные породы – основные источники рудных материалов для получения металлов [1].

В настоящее время принято считать, что структурной единицей силикатов и алюмосиликатов является тетраэдрический ион SiO_4^{4-} . Однако в эту модель не вписываются многочисленные метасиликаты, как индивидуальных металлов, так и двойных, тройных и т. д. При этом природные и особенно искусственные метасиликаты и алюмосиликаты обладают различными уникальными физическими и химическими свойствами.

В связи с вышеизложенным актуальным представляется выяснение структурных характеристик метасиликатов. Лучше всего для этой цели подходят метасиликаты *sp*-элементов.

Метасиликаты *sp*-элементов кристаллизуются в различных структурах преимущественно сложных сингоний. Поэтому в расчетах используем уравнения двух математических моделей: эффективных ионных радиусов [2] и метаморфозы кристаллических структур в квазикубическую [3].

В основе первой модели лежат следующие утверждения. В обычных условиях радиус катиона в любых соединениях постоянен, изменяется радиус аниона по предложенному уравнению их взаимосвязи. Из этого уравнения определяется межструктурное расстояние r_p , радиус аниона в данном соединении r_A и его неизменный минимальный радиус r_A° . Вычисления по этой модели адекватны рентгеноструктурным данным по параметрам кристаллических решеток (кубическая сингония) в пределах их доверительных интервалов (10^{-5}) [2].

Вторая модель основана на принципе эквивалентности, используемом в гидродинамике, аэродинамике, сопротивлении материалов и т. п. Используя параметры решетки (a , b , c и α , β , γ) кристалла любой структуры, можно вычислить объем элементарной ячейки V по уравнениям [4, 5].

Триклинная (тк):

$$V = abc \varphi(\cos); \quad (1)$$

$$\varphi(\cos) = (1 - \Sigma \cos^2 + 2\Pi \cos)^{1/2};$$

$$\Sigma \cos^2 = \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma;$$

$$\Pi \cos = \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma.$$

Моноклинная (м):

$$V = abc \sin \beta. \quad (1a)$$

Ромбическая (р):

$$V = abc. \quad (1б)$$

Тетрагональная (тг):

$$V = a^2 c. \quad (1в)$$

Гексагональная (г):

$$V = a^2 c \sin 120 = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c. \quad (1г)$$

Все линейные размеры выражаются в ангстремах (10^{-8} см), углы – в градусах.

Для удобства и ликвидации повторов используем общую последовательность расчетов.

1. Объем элементарной ячейки V – по расчетному уравнению в соответствии с сингонией.

2. Параметр решетки квазикуба d (длина ребра квазикуба с эквивалентным объемом):

$$d = \sqrt[3]{V}. \quad (2)$$

3. Структурная постоянная α [3], включающая в себя структурную константу квазикуба $\alpha_{\text{кк}}$ и «память» об исходной структуре $\alpha_{\text{исх}}$:

$$\alpha = \alpha_{\text{исх}} \alpha_{\text{кк}}. \quad (3)$$

4. Межструктурное (межцентровое) расстояние r_p [2].

$$r_p = \alpha d. \quad (4)$$

5. Радиус аниона в структуре соединения [2]:

$$r_A = r_p - r_K. \quad (5)$$

6. Функция заряда в соединении КА [3]:

$$f(z) = \left(1 + \sqrt{z_K z_A - 1}\right). \quad (6)$$

Здесь z_K, z_A – формальные заряды катиона и аниона соответственно.

7. Функция структуры [3]:

$$f(c) = f_{\text{исх}} f_{\text{кк}}. \quad (7)$$

Здесь $f_{\text{исх}}, f_{\text{кк}}$ – структурные коэффициенты исходной сингонии и квазикуба соответственно.

8. Дебаевский радиус экранирования r_D [2]:

$$r_D = r_D^\circ f(z) f(c), \quad (8)$$

где r_D° – базовый дебаевский радиус одной из кубических структур ($f(z) = f(c) = 1$): NaCl – 18,159935, CaF₂ – 15,418081, ZnS_{сф} – 17,581767 и другие [2].

9. Минимальный радиус аниона [2]:

$$r_A^\circ = \left[-\frac{r_K r_D}{2(r_p - r_K)} \right] + \left[\left(\frac{r_K r_D}{2(r_p - r_K)} \right)^2 + r_K r_D \right]^{1/2}. \quad (9)$$

Постоянство величины r_A° для однотипных соединений подтверждает правильность расчетов, так как радиусы катионов металлов r_K известны [2].

В структурах любой кристаллической сингонии присутствуют тетраэдрическая, октаэдрическая фигуры и их комбинации. Основой тетраэдрических структур (анионы SO₄²⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻, CrO₄²⁻, ClO₄⁻, IO₄⁻ и др.) является линейный фрагмент $\sqrt{\frac{2}{3}}$. Константа плоскости

$\left(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right)^2 = \frac{2}{3}$, объемная – $\left(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right)^3 = \frac{8}{3\sqrt{3}}$. Эти структурные коэффициенты или их суперпозиции в

той или иной форме могут присутствовать во всех кристаллических сингониях. Октаэдр – более сложная конфигурация (комплексные анионы [MeA₆]²⁻, [Me₂A₄]²⁻), чем тетраэдр. В его основе

лежат два фрагмента: $\frac{\sqrt{2}}{2}$ и $\frac{\sqrt{3}}{2}$. Объемная константа $\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^3$ является суперпозицией объемной

константы тетраэдра $\left(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right)^3$. Это может служить обоснованием сосуществования тетраэдрической

и октаэдрической структур в единой более сложной. Возможны сочетания основных кон-

стант тетраэдрической и октаэдрической структур. Например, $\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = \frac{1}{\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}}{3}$ и т. д.

Химия конденсированного состояния

Предварительные выборочные расчеты показали, что для метасиликатов на основе *sp*-элементов структурная постоянная $\alpha = \frac{3}{8} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4} = 0,487139$, а за базовую структуру при определении дебаевского радиуса экранирования принята структура флюорита $r_D^\circ = r_D^\circ(\text{CaF}_2) = 15,418081$ [2].

Рассмотрим расчет структурных характеристик на примере алюмосиликата лития $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)$ – сподумен, кристаллизующийся в моноклинной сингонии (структура $C_{2h}^3 - 4$). Параметры ячейки согласно справочным данным следующие: $a = 9,503$; $b = 8,309$; $c = 5,214$; $\beta = 69,6667$ [4].

Рассчитаем средние величины радиуса \bar{r}_K и заряда \bar{z}_K катиона, так как в соединении катионы (Li и Al) разноразмерные и разнозарядные. Такой прием (усреднение характеристик) уже был применен при расчетах параметров нормальных и обращенных шпинелей [6, 7]. В дальнейших расчетах вместо радиуса и заряда катиона будут использованы эти средние величины.

$$\bar{r}_K = \frac{r_{\text{Li}^+} + r_{\text{Al}^{3+}}}{2} = \frac{0,61614 + 0,58917}{2} = 0,60266.$$

$$\bar{z}_K = \frac{z(\text{Li}^+) + z(\text{Al}^{3+})}{2} = \frac{1 + 3}{2} = 2.$$

Объем элементарной ячейки (моноклинная сингония)

$$V = abc \sin \beta = 9,503 \cdot 8,309 \cdot 5,212 \cdot \sin(69,6667) = 386,0454.$$

Параметр решетки квазикуба (длина ребра) $d = \sqrt[3]{386,0454} = 7,28137$.

Межструктурное расстояние ($\overline{\text{Me}^{2+}} - \text{SiO}_3^{2-}$) $r_p = 0,487139 \cdot 7,28137 = 3,54704$.

Радиус аниона SiO_3^{2-} в составе $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)$ $r(\text{SiO}_3^{2-}) = 3,54704 - 0,60266 = 2,94438$.

Функция заряда $f(z) = (1 + \sqrt{2 \cdot z - 1}) = 2,732051$.

Структурная функция $f(c) = (\sqrt{3} - 1) \cdot \frac{\sqrt{3}}{3} = 0,422650$.

Дебаевский радиус экранирования $r_D = 15,418081 \cdot 2,732051 \cdot 0,422650 = 17,803266$.

Минимальный радиус метасиликат-иона составит $r^\circ(\text{SiO}_3^{2-}) = 1,92620$.

Аналогичным образом проведены расчеты и для других метасиликатов. Расчеты по соединениям, для которых отсутствуют справочные данные по размерам ячеек, проводились обратным ходом, основываясь на предположении о постоянстве вычисленного ранее минимального радиуса аниона $r^\circ(\text{SiO}_3^{2-})$. Справочные данные и результаты расчетов представлены в табл. 1–3. Дополнительно в табл. 4–6 приведены результаты расчетов вспомогательных величин ($f(z)$, $f(c)$ и r_D).

Структурные характеристики метасиликатов *sp*-элементов Me_xSiO_3

Таблица 1

Me_xSiO_3 (сингония) $r(\text{Me}^{n+})$, [2]	a , b , c [1, 4, 8]	α , β , γ [1, 4, 8]	V , ур. (1–1г) d , ур. (2)	r_p , ур. (4)	$r(\text{SiO}_3^{2-})$, ур. (5)	$r^\circ(\text{SiO}_3^{2-})$, ур. (9)
1	2	3	4	5	6	7
$\beta\text{-CaSiO}_3$ (тк) 1,01202	7,880 7,257 7,030	90,03 95,37 105,43	385,5856 7,27910	3,54594	2,53392	1,92619
CaSiO_3 (м) 1,01202	7,685 7,295 7,084	95,20	395,4930 7,34029	3,57574	2,56372	1,92620

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
α -CaSiO ₃ (тк) 1,01202	6,903 5,900 9,825	90,00 90,80 90,00	400,0716 7,36850	3,58949	2,57747	1,92621
Na ₂ SiO ₃ (р) 0,94880	6,078 10,534 4,829	90,00 90,00 90,00	309,1799 6,76193	3,29400	2,34500	1,92621
K ₂ SiO ₃ (р) 1,33053	—	—	383,0890 7,26273	3,53796	2,20743	—
Rb ₂ SiO ₃ (р) 1,48148	—	—	422,9170 7,50617	3,65655	2,17507	—
Cs ₂ SiO ₃ (р) 1,68161	—	—	483,6239 7,84939	3,82375	2,14214	—

Таблица 2

Структурные характеристики диметасиликатов *sr*-элементов Me^IMe^{II}(SiO₃)₂

Me ^I Me ^{II} (SiO ₃) ₂ (сингония) \bar{r}_k , [2]	<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [1, 4, 8]	α , β , γ [1, 4, 8]	<i>V</i> , ур. (1-1r) <i>d</i> , ур. (2)	<i>r_p</i> , ур. (4)	<i>r</i> (SiO ₃ ²⁻), ур. (5)	<i>r</i> ^o (SiO ₃ ²⁻), ур. (9)
1	2	3	4	5	6	7
CaMg(SiO ₃) ₂ (м) 0,86533	9,710 8,888 5,255	74,1667	436,3135 7,58460	3,96475	3,09942	1,92620
CaMg(SiO ₃) ₂ (р) 0,86533	4,813 11,080 6,373	90,00 90,00 90,00	339,8596 6,97857	3,39953	2,53420	1,92620
BeAl _{2/3} (SiO ₃) ₂ (r) 0,86533	9,221 4,5915	120	390,4007 7,30864	3,56032	3,02817	1,92620
LiAl(SiO ₃) ₂ (м) 0,602655	9,503 8,309 5,214	69,6667	386,0454 7,28137	3,54704	2,94438	1,92620
KAl(SiO ₃) ₂ (тг) 0,86533	6,4740 6,8255	90,00 90,00 90,00	286,0750 6,58911	3,20981	2,24996	1,92620
NaAl(SiO ₃) ₂ (тг) 0,86533	—	—	261,9451 6,39838	3,11690	2,34791	—
RbAl(SiO ₃) ₂ (тг) 0,86533	—	—	299,1673 6,68813	3,25805	2,22272	—
CsAl(SiO ₃) ₂ (тг) 0,86533	—	—	318,9564 6,83246	3,32836	2,19297	—

Химия конденсированного состояния

Таблица 3

Структурные характеристики диметасиликатов, содержащих d-элементы Me^{II}(SiO₃)_n

Me ^{II} (SiO ₃) _n (сингония) \bar{r}_K , [2]	a, b, c [1, 4, 8]	α , β , γ [1, 4, 8]	V, ур. (1-1r) d, ур. (2)	r _p , ур. (4)	r(SiO ₃ ²⁻), ур. (5)	r°(SiO ₃ ²⁻), ур. (9)
1	2	3	4	5	6	7
TiBa(SiO ₃) ₃ (г) 0,98941	6,595 9,711	120	365,7836 7,15168	3,48386	2,49445	1,92619
Mn ₄ Ca(SiO ₃) ₅ (тк) 0,90581	7,770 6,230 6,748	85,1667 94,0667 111,4833	325,2230 6,87692	3,35002	2,50794	1,92620
FeMg(SiO ₃) ₂ (м) 0,73508	9,420 8,968 5,240	74,00	425,5196 7,52154	3,66404	2,92896	1,92620
FeMg(SiO ₃) ₂ (р) 0,73508	5,200 9,082 8,898	90,00 90,00 90,00	420,2205 7,49018	3,64876	2,91368	1,92619

Таблица 4

Дополнение к таблице 1

Соединение	f(z), ур. (6)	f(c), ур. (7)	r _D , ур. (8)
β -CaSiO ₃ (тк)	$1 + \sqrt{3}$	$\frac{8}{3} \cdot \frac{1}{6} \sqrt{\frac{2}{3}}$	15,285897
CaSiO ₃ (м)	$1 + \sqrt{3}$	$\frac{1}{9} \cdot \frac{7}{4}$	14,743043
α -CaSiO ₃ (тк)	$1 + \sqrt{3}$	$\frac{8}{3} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}$	14,509682
(ЩМ) ₂ SiO ₃ (р)	2	$\frac{3}{5} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2(\sqrt{3}-1)}$	21,887740

Таблица 5

Дополнение к таблице 2

Соединение	f(z), ур. (6)	f(c), ур. (7)	r _D , ур. (8)
CaMg(SiO ₃) ₂ (м)	$1 + \sqrt{3}$	$(\sqrt{2}-1) \frac{4}{3\sqrt{3}}$	13,413408
CaMg(SiO ₃) ₂ (р)	$1 + \sqrt{3}$	$\frac{3}{5} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}$	17,871268
Be ₃ Al ₂ (SiO ₃) ₂ (г)	3	$(\sqrt{2}-1) \cdot 1$	19,159137
LiAl(SiO ₃) ₂ (м)	$1 + \sqrt{3}$	$(\sqrt{3}-1) \sqrt{\frac{3}{3}}$	17,803266
ЩМ Al(SiO ₃) ₂ (тг)	$1 + \sqrt{3}$	$2(\sqrt{2}-1) \frac{4}{3\sqrt{3}}$	26,862815

Таблица 6

Дополнение к таблице 3

Соединение	$f(z)$, ур. (6)	$f(e)$, ур. (7)	r_D , ур. (8)
TiBa(SiO ₃) ₃ (г)	$1 + \sqrt{5}$	$\frac{4 \cdot \sqrt{3}}{7 \cdot 3}$	16,460737
Mn ₄ Ca(SiO ₃) ₅ (тк)	$1 + \sqrt{3}$	$(\sqrt{2} - 1) \frac{4}{3\sqrt{3}}$	18,994878
FeMg(SiO ₃) ₂ (м)	$1 + \sqrt{3}$	$\frac{1 \cdot 7}{9 \cdot 4}$	14,74304
FeMg(SiO ₃) ₂ (р)	$1 + \sqrt{3}$	$\frac{3 \cdot 2\sqrt{2}}{8 \cdot 3}$	14,892723

Анализ результатов вычислений (табл. 1–3, колонки 5 и 6) показывает, что для каждого метасиликата (как это и следует из модели эффективных ионных радиусов [2]) характерна своя величина межструктурного расстояния r_p и жестко связанный с ним радиус аниона $r(\text{SiO}_3^{2-})$. Величины минимального радиуса по результатам параллельных вычислений (колонка 7, табл. 1–3) практически совпадают между собой, составляя $r^\circ(\text{SiO}_3^{2-}) = 1,92620_{(1)}$.

Среди основных результатов работы необходимо отметить следующее. Во-первых, вычислено неизвестное ранее значение минимального размера иона SiO_3^{2-} , согласующееся с рентгеновскими параметрами решеток метасиликатов в пределах их доверительных интервалах. Во-вторых, полученные результаты подтверждают возможность производить предсказательные достаточно надежные расчеты некоторых важных структурных характеристик (объем элементарной ячейки, межструктурное расстояние, эффективный радиус аниона). Эта возможность была продемонстрирована обратным ходом расчета на примерах метасиликатов калия, рубидия, цезия (табл. 1) и алюмосиликатов натрия, рубидия, цезия (табл. 2). В-третьих, результаты данной работы явились еще одним подтверждением надежности и перспективности применения использованных в ней моделей.

Заключение

1. Разработана и проверена с использованием рентгеновских параметров решеток метасиликатов, содержащих sp-элементы, методика расчета структурных характеристик (объем элементарной ячейки, межструктурное расстояние, эффективный радиус аниона).

2. Впервые рассчитан минимальный радиус аниона SiO_3^{2-} в кристаллических структурах метасиликатов, составивший $r^\circ(\text{SiO}_3^{2-}) = 1,92620_{(1)}$. Это позволяет рассчитывать структурные характеристики сложных кристаллических соединений обратным ходом расчета, что и было показано на примерах метасиликатов и метаалюмосиликатов щелочных металлов.

3. Подтверждено первоначальное предположение о том, что структурной единицей метасиликатов является ион SiO_3^{2-} . Доказательством является неизменность для всех рассмотренных метасиликатов значений структурной постоянной $\alpha = \alpha_{\text{исх}} \alpha_{\text{кк}} = \frac{3}{8} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4}$ и базового дебаевского радиуса экранирования $r_D^\circ = r_D^\circ(\text{CaF}_2)$. Вероятно также, что SiO_3^{2-} частица имеет пирамидальное строение подобно AlO_3^{3-} .

Литература

1. Химическая энциклопедия: в 5 т. – М.: СЭ – БРЭ. – 1988–1998.
2. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: моногр. / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 115 с.

Химия конденсированного состояния

3. Рябухин, А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2007. – Вып. 9. – № 21(93). – С. 3–6.
4. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин; под ред. проф. Я.С. Уманского. – М.: ГИФМЛ, 1961. – 863 с.
5. Матюшенко, Н.Н. Кристаллические структуры двойных соединений: справочник / Н.Н. Матюшенко. – М.: Metallurgia, 1969. – 303 с.
6. Рябухин, А.Г. Нормальные и обращенные шпинели / А.Г. Рябухин // Современные проблемы электрометаллургии стали: сб. науч. тр. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – С. 55–58.
7. Рябухин, А.Г. Смешанные оксид-шпинели (тип 2–3) / А.Г. Рябухин // Известия ЧНЦ УрО РАН. – http://www/sci.urfu.ac.ru/news/2002_1/. – С. 29–31.
8. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – М.; Л.: ГХИ, 1951. – 895 с.

Поступила в редакцию 2 августа 2010 г.

STRUCTURAL FRAGMENTS OF SILICATES ON A BASIS SP-DEVICES

On the basis of efficient ionic radii and transformations of crystalline structures in quasicubic ones models are calculated. Structural features (interstructural distances, ion sizes) of alkaline and alkali-earth metals metasilicates on the basis of *sp*-devices are assessed. It is shown, that in all singonies and structures the base unit is SiO_3^{2-} ion with minimum radius 1,92620₍₁₎.

Keywords: silicates, base unit, structural characteristics, ionic radiuses.

Gruba Oksana Nikolaevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Inorganic Chemistry Subdepartment, South Ural State University, 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Груба Оксана Николаевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической химии, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: grox73@mail.ru

Germanyuk Nina Vasilievna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University, 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Германюк Нина Васильевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра физической химии, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет», 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76

Ryabukhin Aleksandr Grigorevich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University, 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Рябухин Александр Григорьевич – доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: ryabukhin@inbox.ru

ОБРАЗОВАНИЕ ТИТАНА НИКЕЛЯ В МЕЛКОДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЕ ОКСИДОВ TiO_2 (АНАТАЗ) – NiO

*А.С. Сериков, В.Е. Гладков, Д.А. Жеребцов,
А.М. Колмогорцев, В.В. Викторов*

Физико-химическими методами (РСА, ДТА, масс-спектрометрия, магнетохимический анализ) исследован фазовый переход анатаз–рутил в мелкодисперсных порошках TiO_2 , отличающихся способом получения. Установлено, что температура фазового перехода зависит от предыстории получения анатаза. При прокаливании эквимольной смеси TiO_2 (анатаз)– $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и TiO_2 (анатаз)– $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$ образуется только титанат никеля, других оксидных соединений с Ti (IV) и Ni (II) не обнаружено. Установлено, что фазовый переход анатаз–рутил препятствует образованию титаната никеля в интервале температур 700–850 °С.

Ключевые слова: диоксид титана, анатаз, рутил, фазовый переход, титанат никеля.

Введение

Титанат никеля NiTiO_3 широко применяется в качестве полупроводников, оптических материалов, катализаторов, пигментов и др. [1–5]. Известно, что NiTiO_3 имеет структуру ильменита, где атомы Ni и Ti находятся в октаэдрической координации. Установлено [6], что это соединение имеет антиферромагнитную структуру с температурой Нееля –250 °С. Измерения, проводившиеся в интервале температур –269...30 °С, показали, что титанат никеля обладает слабой магнитной анизотропией при низких температурах. Синтез титаната никеля осуществляется множеством способов с использованием органических производных титана, например, его оксалатных комплексов или тетрабутоксититана (IV) [7–10]. Синтез NiTiO_3 твердофазным взаимодействием осложняется тем, что при низких температурах ($T \leq 1000$ °С) наряду с образующимся титанатом в системе остается TiO_2 рутильной и анатазной модификации и NiO . Высокие температуры приводят к неконтролируемому увеличению размера частиц с различной морфологией. Вместе с тем, влияние фазового перехода анатаз → рутил на особенности синтеза NiTiO_3 при взаимодействии в мелкодисперсной системе TiO_2 – NiO изучено недостаточно.

Цель работы – изучение влияния фазового перехода анатаза в рутил на особенности образования титаната никеля в мелкодисперсной системе TiO_2 – NiO .

Экспериментальная часть

Исходные реакционные смеси готовили тщательным смешением оксидов титана и солей никеля квалификации «х.ч.» или «ос.ч.» в агатовой ступке до получения порошков однородного цвета.

Оксид титана (IV) анатазной и рутильной модификации получали прокаливанием гидролизного диоксида титана (ГДТ) при 600 °С и 1200 °С, соответственно, в течение 1,5–2 ч и термолизом TiCl_4 . ГДТ получали способом, детально описанным в [11].

Исходные механические смеси готовили по следующим вариантам: смесь I – TiO_2 (анатаз из ГДТ) – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; смесь II – TiO_2 (анатаз из TiCl_4) – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; смесь III – TiO_2 (анатаз из ГДТ) – $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$; смесь IV – TiO_2 (анатаз из TiCl_4) – $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$; смесь V – TiO_2 (рутил из ГДТ) – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и смесь VI – TiO_2 (рутил из ГДТ) – $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$ путем смешения в спирте эквимольных отношений (в пересчете на NiO). Оксиды титана и смеси I–VI прокаливали при температурах 700–1200 °С с интервалом 50 °С.

Химическую чистоту образцов контролировали спектральными методами на приборе PGS-2. Прокаленные смеси исследовали рентгенографически на дифрактометре ДРОН-ЗМ с K_α -излучением меди. Спектры дифференциально-термического и масс-спектрометрического анализов получали на приборе Netzch Jupiter. Анализ проводили со скоростью нагрева 20 °С в минуту, в кислородно-аргоновой смеси от комнатной температуры до 1100 °С.

Химия конденсированного состояния

Количественный рентгеновский анализ рутила и анатаза, а также титаната никеля проводили по калибровочному графику, полученному из рентгеновских данных механических смесей.

Магнетохимический анализ смесей после прокаливания проводили методом Фарадея при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Размер частиц исходного анатаза, оцененный по ширине рентгеновских дифракционных максимумов, составлял величину ~ 20 нм. В зависимости от температуры прокаливания смеси I–VI имели различную окраску от темно-коричневой до ярко-желтой.

РСА полученных образцов показал, что температура и скорость фазового перехода анатаз–рутил для TiO_2 (ГДТ) и TiO_2 (TiCl_4) различна. Методом ДТА (рис. 1, а) установили, что для TiO_2 (ГДТ) при температурах 700–710 °С идет активная десульфатизация, достигающая максимума при температуре 780 °С. Масс-спектрометрические исследования показали, что при 780 °С наблюдали максимум выделения оксидов серы ($m/e = 64$ и $m/e = 48$). Слабый экзоэффект при температуре ≈ 850 °С относится к фазовому переходу TiO_2 (анатаз) \rightarrow TiO_2 (рутил) (ΔH перехода = 1,8 кДж/моль).

Отметим, что кривые ДТА TiO_2 (TiCl_4) не содержат эффектов, связанных с десорбцией каких-либо соединений. При этом потерь массы этим образцом при нагревании не обнаружили. Экзоэффект в области 852 °С связан с фазовым переходом анатаз–рутил. Выделения хлора при этом не обнаружили (рис. 1, б).

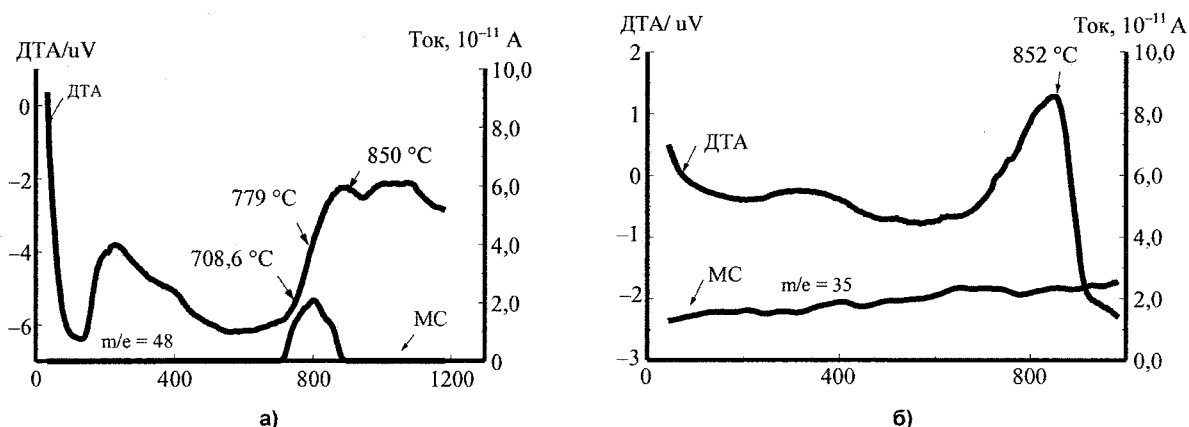


Рис. 1. Дифференциально-термический и масс-спектрометрический анализ: а – анатаз из ГДТ; б – анатаз из TiCl_4

На рис. 2 представлены зависимости концентрации рутила от времени и температуры изотермической выдержки. При этом полный переход в рутил для TiO_2 (ГДТ) при 950 и 900 °С в течение 1 и 3 ч соответственно, тогда как фазовый переход анатаз–рутил TiO_2 (TiCl_4) заканчивается при температуре на 100 °С выше.

На основании рутильной модификации TiO_2 при прокаливании смесей V и VI в интервале температур 700–850 °С титаната никеля не обнаружили. Тогда как в прокаленных смесях I–IV с анатазом в этом температурном интервале образуется титанат никеля, количество которого зависит от времени изотермической выдержки и температуры прокаливания смесей.

Степень превращения TiO_2 в титанат никеля представлена на рис. 3. При этом реакция заканчивается фактически в течение 1 ч. Увеличение концентрации титаната никеля при изменении времени прокаливания с 1 до 3 ч незначительно (всего на 3–5 %).

Количественные данные о фазовом составе смесей после изотермической выдержки представлены в таблице. Анализ представленных данных показывает, что в прокаленных смесях I, III и IV одновременно с фазовым переходом анатаз–рутил образуется титанат никеля. Полного превращения диоксида титана в титанат никеля не происходит. При прокаливании в температурном интервале 800–850 °С оксид титана находится как в рутильной, так и в анатазной модификации. При термообработке смеси II механизм образования титаната никеля совершенно иной. В последнем случае происходит постепенное увеличение количества титаната никеля от времени и температуры изотермической выдержки. Фазового перехода анатаз–рутил в данном температур-

ном интервале не наблюдали. Полное превращение анатаза в титанат никеля в смеси II происходит в течение 3 ч при температуре 850 °С. Тогда как при температурах 800–850 °С в смеси I и IV образуется рутильная модификация, которая не взаимодействует с NiO .

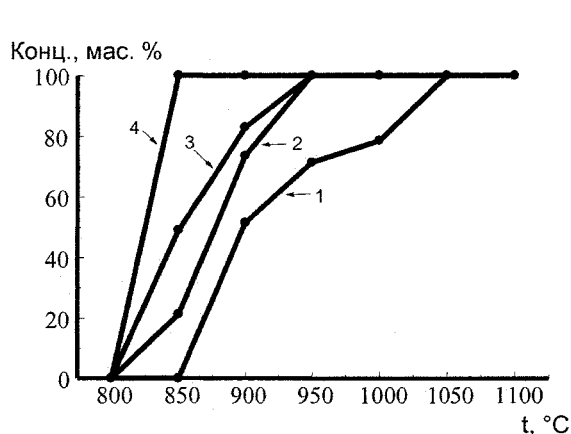


Рис. 2. Концентрация рутила, образующегося при изотермической выдержке из исходных оксидов: 1 – анатаз ($TiCl_4$) после 1 ч прокаливания; 2 – анатаз (ГДТ) после 1 ч прокаливания; 3 – анатаз ($TiCl_4$) после 3 ч прокаливания; 4 – анатаз (ГДТ) после 3 ч прокаливания

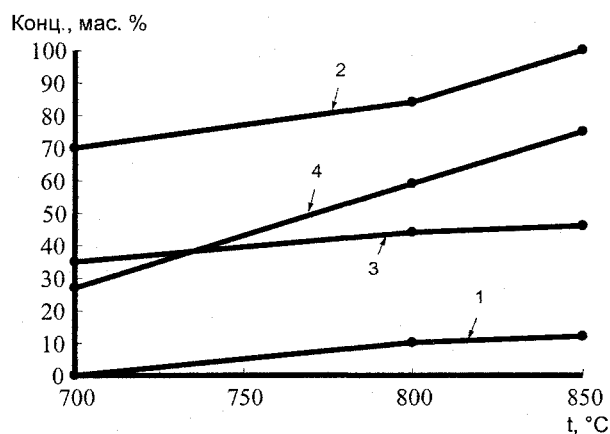


Рис. 3. Содержание титаната никеля в смесях после 3-часовой изотермической выдержки: 1 – смесь I; 2 – смесь II; 3 – смесь III; 4 – смесь IV

Количественный фазовый состав смесей I–IV после изотермической выдержки в течение 3 ч

Смеси	$T_{пр}$, °С	Температура, °С			
		TiO_2 (ан), мас. %	TiO_2 (рут), мас. %	NiO , мас. %	$NiTiO_3$, мас. %
I	700	34	0	31	35
	800	0	39	27	44
	850	0	28	26	46
II	700	16	0	15	70
	800	8	0	8	84
	850	0	0	0	100
III	700	52	0	48	Следы
	800	31	16	41	10
	850	0	46	42	12
IV	700	38	0	35	27
	800	9	12	20	59
	850	0	13	12	75

Магнитная восприимчивость образцов смесей I и II увеличивается с увеличением температуры прокаливания, что указывает на возрастание парамагнитной фазы титаната никеля в смесях. Так для образца из смеси TiO_2 (анатаз из ГДТ) – $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, полученного изотермической выдержкой при 700 и 800 °С, $\chi = 13,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ (содержание $NiTiO_3$ – 35 %) и $\chi = 14,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ (содержание $NiTiO_3$ – 44 %), а для образца из смеси TiO_2 (анатаз) $TiCl_4$ – $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, прокаленного в тех же условиях, $\chi = 20,9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ (содержание $NiTiO_3$ – 70 %) и $\chi = 25,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ (содержание $NiTiO_3$ – 84 %) соответственно.

Выводы

Методами РСА, ДТА, масс-спектрометрического анализа исследован фазовый переход анатаз – рутил. Установлено, что температура фазового перехода зависит от предистории получения оксида титана. Фазовый переход анатаз – рутил для TiO_2 , полученный из ГДТ, наблюдали на 100 °С ниже, чем анатаза, полученного из $TiCl_4$. Исследовано образование титаната никеля из анатазной и рутильной модификации при взаимодействии с $Ni(NO_3)_2$ и $(NiOH)_2CO_3$ (в пересчете на NiO – эквимоллярная смесь). Механизм взаимодействия существенно различен. При взаимодействии TiO_2 (ГДТ) с нитратом никеля одновременно с фазовым переходом анатаз – рутил на-

Химия конденсированного состояния

блюдается образование титаната никеля. При этом полного превращения титаната никеля не происходит в температурном интервале 700–850 °С. Взаимодействие TiO_2 (TiCl_4) с нитратом никеля происходит без фазового перехода анатаз – рутил и образование титаната никеля заканчивается при 850 °С в течение 1 ч.

Литература

1. Random fields and random anisotropies in the mixed ising-XY magnet $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ / Q.J. Harris, Q. Feng, Y.S. Lee et al. // Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 78, № 2. – P. 346–349.
2. Fisch, R. Critical behavior of randomly pinned spin-density waves / R. Fisch // Physical Review – 1995 – Vol. 51 – P. 11507–11514.
3. Dharmaraj, N. Nickel titanate nanofibers by electrospinning / N. Dharmaraj, H.C. Park, C.K. Kim et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2004. – Vol. 87. – I. 1. – P. 5–9.
4. Shimizu, Y./ Y. Shimizu, K. Uemura, N. Miura et al. // Chem. Lett. – 1988 – Vol. 67 – P. 1979.
5. Phani, A.R. Structural characterization of nickel tantalum oxide synthesized by sol-gel spin coating technique / A.R. Phani, S. Santucci // Materials Letters. – 2001. – Vol. 47. – I. 1–2. – P. 20–24.
6. Newnhan, R.E. Crystal structure and magnetic properties of CoTiO_3 / R.E. Newnhan, J.H. Fang, R.P. Santoro // Acta Crystallogr. – 1964. – Vol. 17. – P. 240–242.
7. Ni, Y. Nickel titanate microtubes constructed by nearly spherical nanoparticles: Preparation, characterization and properties / Y. Ni, X. Wang, J. Hong // Materials Research Bulletin. – 2009. – Vol. 44. – P. 1797–1801.
8. Synthesis and characterization of titanates of the formula MTiO_3 (M = Mn, Fe, Co, Ni and Cd) by co-precipitation of mixed metal oxalates / Y. M Sharma, M. Kharkwal, S. Uma, R. Nagarajan // Polyhedron. – 2009. – Vol. 28. – P. 579–585.
9. Structural characterization of NiTiO_3 nanopowders prepared by stearic acid gel method / M.S. Sadjadi, K. Zare, S. Khanahmadzadeh, M. Enhessari // Materials Letters. – 2008. – Vol. 62. – P. 3679–3681.
10. Low-temperature synthesis and characterization of $(\text{Zn,Ni})\text{TiO}_3$ ceramics by a modified sol-gel route / J. Luoa, X. Xing, R. Yu et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 420. – P. 317–321.
11. Беленький, Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. – Л.: Химия, 1974. – 656 с.

Поступила в редакцию 20 июля 2010 г.

FORMATION OF NICKEL TITANATE IN THE SYSTEM OF SMALLSIZED OXIDE OF TiO_2 (ANATESE) AND NiO

Transition from anatase to rutile in smallsized TiO_2 was characterized by physical-chemistry methods (XRD, DTA, MS methods). It was investigated that the temperature of phase translation depended on ways of preparation of TiO_2 . Only nickel titanate was formed during calcinations of equimolar mixture of TiO_2 (anatase)– $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ and TiO_2 (anatase)– $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$. Another oxide of Ti (IV) and Ni (II) was no found. It was investigated that transition from anatase to rutile in temperature rang 700–850 °С was hindered formation of NiTiO_3 .

Keywords: titanium dioxide, anatase, rutile, phase translation, nickel titanate.

Serikov Alexander Sergeevich – Postgraduate Student, Chemistry Department, Chelyabinsk State Pedagogical University. 69, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Сериков Александр Сергеевич – аспирант кафедры химии, ГОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 69.

E-mail: 7243201@mail.ru

Gladkov Vladimir Evgenievich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Instrument Production Techniques Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Гладков Владимир Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент, кафедра технологии приборостроения, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: 7243201@mail.ru

Zherebtsov Dmitry Anatolievich – PhD (Chemistry), Director of Center for Science and Education in NanoTechnology. South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – кандидат химических наук, директор научно-образовательного центра «Нанотехнологии», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Kolmogortsev Alexey Michailovich – Postgraduate Student, Chemistry Department, Chelyabinsk State Pedagogical University. 69, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Колмогорцев Алексей Михайлович – аспирант кафедры химии, ГОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 69.

E-mail: alex-kolm@ya.ru

Viktorov Valery Viktorovich – Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Chelyabinsk State Pedagogical University. 69, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Викторов Валерий Викторович – доктор химических наук, профессор, ГОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 69.

E-mail: viktorovvv.cspu@mail.ru

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

В предыдущем номере журнала (Вып. 3, № 11 (187), 2010 г.) в статье «Оценка содержания примесей металлов в медном купоросе» авторов Ю.В. Григорьева, С.Г. Ницкой, И.В. Антоненко в результате технической ошибки по вине авторов была сделана опечатка. В тексте статьи вместо «пентасульфат меди» следует читать «пентагидрат сульфата меди».

В предыдущем номере журнала (Вып. 3, № 11 (187), 2010 г.) на титульной странице вместо

№ 11 (187) № 11 (187)
2009 следует читать 2010

Приносим наши извинения.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. В редакцию предоставляется электронная (MS Word 2000) и печатная версии статьи на русском языке, экспертное заключение о возможности опубликования работы в открытой печати, сведения об авторах (Ф.И.О., место работы и должность для всех авторов на русском и английском языках), контактная информация. В случае необходимости редакция оставляет за собой право запросить разрешение на опубликование статьи из организации, в которой выполнена работа или работает первый автор.

2. Структура статьи: УДК, название, инициалы и фамилии авторов, аннотацию на русском и английском языках (не более 500 символов на каждом языке) и ключевые слова/словосочетания на русском и английском языках (не более 10 на каждом языке), Ф.И.О. авторов, текст рукописи. Текст должен содержать: введение, экспериментальную часть или методику исследования, обсуждение результатов, заключение, литературу. Список литературы оформляется в порядке цитирования в соответствии с ГОСТ 7.1–2003.

3. Рисунки должны быть чёрно-белыми, вставлены в текст статьи. Графики должны быть выполнены в редакторах Excel, Origin или Corel Draw, структурные формулы – в редакторе ChemWin, математические формулы – средствами редакторов, встроенных в MS Word. Фотографии и графики должны быть присланы в виде отдельных файлов, имя которых содержит фамилию первого автора и номер рисунка в статье; файлы графиков должны быть в формате редакторов, в которых они были созданы. Разрешение фотографий – не менее 300 dpi.

4. Параметры документа MS Word: поля: зеркальные, верхнее – 23 мм, нижнее – 23 мм, внутри – 22 мм, снаружи – 25 мм. Межстрочный интервал – одинарный. Шрифты: Times New Roman (для аннотации Arial), кегль 11 пт (для аннотации – 10 пт), масштаб 100 %, абзацный отступ 0,7 см. Нумерация страниц – отсутствует. Рекомендуемый объём статьи (включая таблицы и рисунки) 5–10 страниц.

5. Адрес редакции научного журнала «Вестник ЮУрГУ» серии «Химия»: 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, Химический факультет, корпус 1а, Авдину Вячеславу Викторовичу. Адрес электронной почты: avdin@susu.ru

6. Полную версию правил подготовки рукописей и пример оформления можно найти на сайте ЮУрГУ (www.susu.ac.ru), следуя ссылкам: «Научная деятельность», «Вестник ЮУрГУ», «Серии».

7. Плата за публикацию не взимается.

ВЕСТНИК ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 31(207) 2010

Серия
«ХИМИЯ»
Выпуск 4

Редактор М.Н. Атауллина
Компьютерная верстка С.В. Буновой

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 01.10.2010. Формат 60×84 1/8. Печать трафаретная.
Усл. печ. л. 11,86. Уч.-изд. л. 11,22. Тираж 500 экз. Заказ 394/675.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.